

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

факультет електроніки
(повна назва інституту/факультету)

кафедра мікроелектроніки
(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

В.о.завідувача кафедри

_____ **Анатолій ОРЛОВ**
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ” _____ 2020 р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

за спеціальністю 153 Мікро-та наносистемна техніка
(код і назва)

на тему: Синтез кремнієвих наноструктур методом метало-стимульованого
хімічного травлення для фотовольтаїки та сенсорики _____

Виконав (-ла): студент (-ка) IV курсу, групи ДП-61
(шифр групи)

_____ **Скиба Іван Васильович** _____
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Керівник _____ **доц., к.т.н., доц. Коваль В.М.** _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант з нормоконтролю _____ **доц., к.ф.-м.н., с.н.с.**
Георгій СВЄЧНИКОВ _____

Консультант з інформаційних питань _____ **доц., к.т.н., Юрій ДІДЕНКО** _____

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.
Студент _____

(підпис)

Київ – 2020 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Інститут/факультет _____ факультет електроніки
(повна назва)

Кафедра _____ кафедра мікроелектроніки
(повна назва)

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність (спеціалізація) _____ 153 Мікро- і наносистемна техніка
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о.завідувача кафедри

_____ Анатолій ОРЛОВ
(підпис) (ініціали, прізвище)

« ____ » _____ 2020 р.

**ЗАВДАННЯ
на дипломний проект (роботу) студенту**

_____ Скибі Івану Васильовичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Синтез кремнієвих наноструктур методом метало-стимульованого хімічного травлення для фотовольтаїки та сенсорики

керівник проекту (роботи) _____ Коваль Вікторія Михайлівна, к.т.н., доц.

_____,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від « ____ » _____ 20__ р. № _____

2. Строк подання студентом проекту (роботи) _____

3. Вихідні дані до проекту (роботи): сенсор освітленості на основі кремнієвих наноструктур з розміром пор до 1000 нм, з коефіцієнтом фоточутливості в фотодіодному режимі до 1,5 мА/лмВ, в фотогенераторному режимі до 300 мА/Вт.

4. Зміст (дипломної роботи) пояснювальної записки (перелік завдань, які потрібно розробити): 1) вивчення теоретичних засад та технологічної реалізації методу метало-стимульованого хімічного травлення (МСХТ); 2) аналіз впливу технологічних параметрів МСХТ на структурні особливості наноструктур, характеристики сенсорів та сонячних

елементів; 3) розробка технології синтезу сенсорів освітленості на основі кремнієвих наноструктур; 4) дослідження впливу технологічних параметрів методу МСХТ на поверхневу морфологію, електричні та фоточутливі характеристики сенсорів освітленості.

5. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслеників, плакатів, презентацій тощо) Презентація – структура сенсора, технологічний маршрут виготовлення, СЕМ-знімки, таблиця зведених параметрів сенсора, темнова та світлова ВАХ, ЛАХ та залежності $I_{kz}(P)$ і $U_{pk}(P)$

6. Консультанти розділів проекту (роботи)*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 04.02.2020

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Підпис керівника
1.	Синтез дослідних зразків	лютий 2020	
2.	Вимірювання робочих характеристик	березень 2020	
3.	Обробка експериментальних результатів	квітень 2020	
4.	Літературний огляд	травень 2020	
7.	Оформлення дипломної роботи	червень 2020	

Студент

_____ (підпис)

Скиба І.В.

(ініціали, прізвище)

Керівник проекту (роботи)

_____ (підпис)

Коваль В.М.

(ініціали, прізвище)

* Консультантом не може бути зазначено керівника дипломного проекту (роботи)

РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 70 сторінках, вона містить 3 розділи, 28 ілюстрацій, 10 таблиць і 55 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження є кремнієві нанонитки та структури на їх основі.

Предмет роботи – дослідження морфологічних, електричних та фоточутливих характеристик синтезованих кремнієвих наноструктур та діодних сенсорів освітленості на їх основі.

Мета роботи – розробка технології синтезу кремнієвих наноструктур на поверхні кремнієвої підкладки методом метало-стимульованого хімічного травлення (МСХТ) для застосування їх в діодних сенсорах освітленості.

В першому розділі подано огляд літератури, в якому розглядається технологічні засади та реалізація методу МСХТ, вплив технологічних параметрів методу МСХТ на структурні особливості отримуваних кремнієвих наноструктур.

В другому розділі роботи розглядається застосування методу МСХТ в електроніці, вплив технологічних параметрів методу на чутливість напівпровідникових сенсорів та на фотоелектричні характеристики сонячних елементів.

В третьом розділі наводяться результати синтезу, дослідження поверхневої морфології, електричних та фоточутливих характеристик діодних сенсорів освітленості, отриманих на основі кремнієвих наноструктур, в залежності від технологічних параметрів методу МСХТ.

КРЕМНІЙ, МЕТАЛО-СТИМУЛЬОВАНЕ ХІМІЧНЕ ТРАВЛЕННЯ,
НАНОНИТКИ, ДІОДНИЙ СЕНСОР ОСВІТЛЕНОСТІ

ABSTRACT

The work presented on 70 pages consists of 3 parts, 28 figures, 10 tables and 55 sources in the list of references.

The object of study are silicon nanowires and structures based on them.

The subject of work – study of morphological, electrical and photosensitive characteristics of synthesized silicon nanostructures and diode light sensors based on them.

The purpose of the work is development of technology for the synthesis of silicon nanostructures on the surface of a silicon substrate by the method of metal-assisted chemical etching (MACE) for its using in diode light sensors.

The first section provides as overview of the literature, which considers the technological principles and implementation of the method of MASE, the influence of technological parameters of the method of MASE on the structural features of the obtained silicon nanostructures.

In the second chapter of work, there is application of the method of MACE in electronics, the influence of technological parameters of the method on the sensitivity of semiconductor sensors and on the photoelectric characteristics of solar cells.

In the third section, results of synthesis, study of surface morphology, electrical and photosensitive characteristics of diode light sensors obtained on the basis of silicon nanostructures, depending on the technological parameters of the method of MASE.

SILICON NANOWIRES, METAL-ASSISTED CHEMICAL ETCHING,
DIODE LIGHT SENSOR

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
1. ФІЗИЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ МЕТОДУ МЕТАЛО- СТИМУЛЬОВАНОГО ХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ (МСХТ).....	10
1.1. Теоретичні засади методу МСХТ.....	10
1.2. Технологічна реалізація методу МСХТ.....	14
1.3. Вплив технологічних параметрів методу МСХТ на структурні особливості наноструктур.....	17
2. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ МСХТ ДЛЯ СИНТЕЗУ ПРИЛАДІВ В ЕЛЕКТРОНІЦІ.....	31
2.1. Вплив технологічних параметрів МСХТ на чутливість напівпровідникових сенсорів.....	31
2.2. Вплив технологічних параметрів МСХТ на фотоелектричні характеристики сонячних елементів.....	35
3. СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНІЄВИХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ ОСВІТЛЕНOSTІ.....	46
3.1. Технологія синтезу сенсорів освітленості на основі кремнієвих наноструктур.....	46
3.2. Поверхнева морфологія кремнієвих наноструктур, одержаних методом МСХТ.....	50
3.3. Електричні характеристики сенсора освітленості на основі кремнієвих нанониток.....	52
3.4. Фоточутливі характеристики сенсора освітленості на основі кремнієвих нанониток в діодному режимі.....	54
3.5. Фоточутливі характеристики сенсора освітленості на основі кремнієвих нанониток в фотогенераторному режимі.....	57
ВИСНОВКИ.....	62
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	63

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ
ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ВАХ – вольт-амперна характеристика;

КДБ – кремній, легований бором;

КЕФ – кремній, легований фосфором;

МСХТ – метало-стимульване хімічне травлення;

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ФЕП – фотоелектричний перетворювач;

ІТО – оксид індію-олова;

FF – філфактор;

J_{SC} – струм короткого замикання;

$K_{вип}$ – коефіцієнт випрямлення;

$K_{ФД}$ – коефіцієнт фоточутливості в фотодіодному режимі;

$K_{ФГ}$ – коефіцієнт фоточутливості в фотогенераторному режимі;

P – потужність освітлення;

U_{OC} – напруга розімкнутого кола.

ВСТУП

За останнє десятиліття спостерігається швидке зростання ринку сенсорних приладів та пристроїв. А кремній (Si) є незамінним та найбільш широко використовуваним напівпровідником. Він відіграє надзвичайну роль в електроніці, в тому числі й у перетворенні та накопиченні енергії. Через свої морфологічні та енергетичні властивості, саме наноструктури Si, отримані різноманітними методами, демонструють чудову ефективність у багатьох застосуваннях в поєднанні зі звичайним монокристалічним Si. Таким чином швидкий розвиток фотоелектроніки стимулює дослідників використовувати різноманітні методи контрольованого створення, вивчення та застосування наноструктур Si.

Немало роботи ведеться у цьому напрямку. Наноструктури отримуються методом реактивного іонного травлення, електрохімічним травленням, плазмовою імплантацією. Перспективною і широко використовуваним зараз є метод метало-стимульованого хімічного травлення (МСХТ), про який також є цілий ряд наукових праць.

Більшість кремнієвих сенсорних пристроїв є монокристалічними. Через це від поверхні зразків відбивається близько 30 % енергії, яку можна використати.

Є різноманітні способи покращення чутливості приладів. Наприклад, для збільшення чутливості необхідно створити на поверхні чутливу структуровану поверхню. Завдяки цьому площа поглинаючої поверхні суттєво збільшується, що позитивно впливає на характеристики приладу, в тому числі і на чутливість.

Один із способів отримання такої поверхні і створення на її основі як на напівпровідникових сенсорів, так і сонячних елементів – метод МСХТ.

Мета роботи – розробка технології синтезу кремнієвих наноструктур на поверхні кремнієвої підкладки методом метало-стимульованого хімічного травлення (МСХТ) для застосування їх в діодних сенсорах освітленості.

Для досягнення поставленої мети потрібно було виконати наступні завдання: 1) Вивчення теоретичних засад та технологічної реалізації методу МСХТ; 2) Аналіз впливу технологічних параметрів методу МСХТ на морфологію кремнієвих наноструктур і приладів на їх основі; 3) Синтез кремнієвих наноструктур методом МСХТ та сенсорів освітленості на їх основі; 4) Дослідження впливу технологічних параметрів методу МСХТ на чутливість сенсора освітленості у фотодіодному та фотогенераторному режимах.

До переваг цього методу над іншими технологіями можна віднести простоту синтезу, невисоку вартість реагентів та можливість створювати наноструктури з високим відношенням довжини до ширини, значний список металів для використання, економічна ефективність. Варто додати, що даний метод реалізується як технологія «зверху вниз».

Цей метод надзвичайно корисний для утворення нанониток на поверхні кремнію, які широко використовуються в різноманітних областях: наноелектроніці, фотоелектричних системах, термоелектроніці, накопичувачах енергії, хімічних і біологічних сенсорах, системах контролю вологості. І це неповний список. При чому можна отримати справжні матриці нанониток, а їх довжина може досягати декілька десятків мікрометрів. Також МСХТ може застосовуватись для об'ємної мікрообробки кремнію. В такому випадку великі (декілька десятків або сотень мікрон чи більше) візерунки можна вигравіювати глибоко в кремнієву підкладку.

1. ФІЗИЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ МЕТОДУ МЕТАЛО-СТИМУЛЬОВАНОГО ХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ (МСХТ)

1.1. Теоретичні засади методу МСХТ

На сьогодні наноструктури отримуються методом реактивного іонного травлення, електрохімічного травлення та плазмової імплантації. Проте більшість з цих методів потребують складного технологічного обладнання.

Досить перспективним для створення наноструктур є метод метал-стимульованого хімічного травлення (МСХТ). Своєрідний інтерес до нього обумовлений тим, що шари кремнієвих нанониток складаються з монокристалічного кремнію. Дана технологія є спрямованою, не потребуючою складних пристроїв технікою отримання різноманітних кремнієвих структур [1,2,3,4].

МСХТ заснований на селективному хімічному травленні кремнію. Це безперечно реакційний процес у водному розчині, тому кремнієва заготовка повністю контактує з рідиною-травником. Дана технологія дозволяє виготовляти складні структури з дуже якісною поверхнею дуже легко, тому зараз вона стала однією з основних технологій виготовлення кремнієвих наноструктур.

Каталізатором хімічної реакції МСХТ є металеві частинки в реагенті, вони є рушійною силою реакції, визначають морфологію травлення кремнієвих наноструктур, але ці реакції важко контролювати (важливо дотримуватись рецепту, заданих пропорцій реагентів для отримання зразків із заданими характеристиками) [5,6,7]. Однак вже зараз вивчено багато процесів, які допомогли усвідомити спроможність та керованість процесів травлення кремнієвих наноструктур. Це стало основою розробок різних різновидів, методик, використання різних реагентів.

Такі процеси поділяються на процеси коригування виду та морфології травлення, зміну рецептури, модифікації легуючих елементів та кремнієвої підкладки, створення додаткових фізичних полів та різноманітну післяобробку зразків з отриманими наноструктурами [8,9,10,11].

МСХТ – дуже проста техніка виготовлення кремнієвих наноструктур – нанониток, наноотворів, пористого кремнію, пірамідальних структур на монокристалічному кремнії за певних умов. Такі структури мають низьку відбиваючу здатність і виглядають темними (або навіть чорними), тому їх і називають «чорним кремнієм». Для реалізації даної технології достатня наявність лабораторного стакана, декількох мірних посудин, за допомогою яких можна відміряти необхідний об'єм реагентів, гумових рукавичок, центрифуги та безпосередньо кремнієвих пластинок.

Процес маніпуляції над пластинками є досить простим. Його можна умовно поділити на три етапи. Перший етап – очищення кремнієвої пластинки та підготовка реагентів для подальшого використання. Другий етап – занурення пластинки в розчин для травлення (тримати її певний період часу). Третій етап – вилучення пластини з розчину, промивання її деіонізованою водою та просушування у центрифугі.

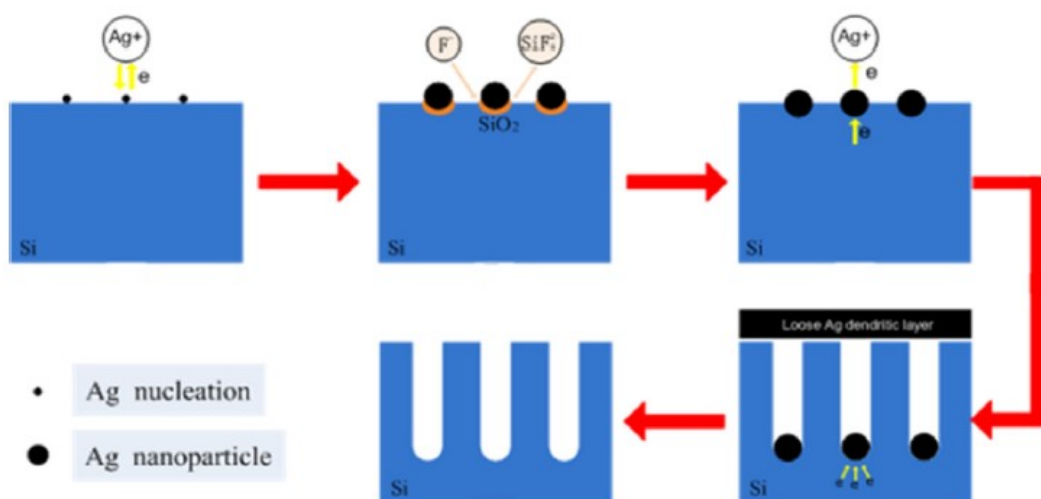


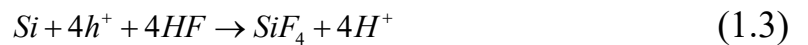
Рисунок 1.1 – Схема методу МСХТ [1]

Таку просту методику можна використовувати в будь-якій лабораторії і таким чином отримувати багато цікавих наноструктур на поверхні кремнію, витрачаючи невеликі кошти.

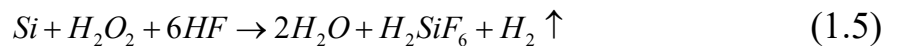
Основний фізичний механізм процесу МСХТ також є дуже простим, тому його можна коротко відобразити наступним рівнянням [1]:



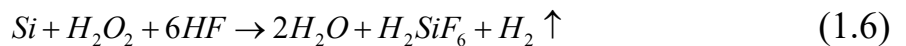
Також наводяться хімічні формули основних процесів. Реакція осадження металу:



Реакція травлення кремнію:



Остаточне рівняння:



Процес МСХТ проілюстрований на рис.1.1. Також наведемо певні деталі процесу. При зануренні пластинки у розчині кислоти і солі іони металу біля поверхні кремнію захоплюють електрони з валентної зони кремнію. По мірі протікання реакції окремі атоми металу поступово перетворюються на відповідні наночастинки на поверхні кремнію. В кінцевому результаті під каталізатором та навколо нього утворюються р-області, оскільки електронегативність металу більша, ніж кремнію. Хімічне травлення кремнію відбувається вздовж (100) кристалографічного напрямку [12,13,14,15].

Перекис водню відновлюється на наночастинках металу, тому дірки в кремнію використовуються для окиснення кремнію з утворення кремнезему, який швидко розчиняється кислотою. Наночастинка металу потрапляє в саму пластину, так як шар кремнезему швидко розчиняється. Таким чином, глибина занурення наночастинок металу у кремній збільшується поступово із збільшенням часу реакції.

При цьому електрохімічні реакції (окисно-відновні) протікають безпосередньо під частинками металу, який є джерелом позитивно заряджених іонів, необхідних для травлення кремнію. Кремній, не покритий наночастинками металу, не травиться і, як результат, формується шар ниткоподібної структури.

Хоча фізико-хімічний процес МСХТ є фундаментальним і простим, проте є багато факторів процесу травлення, що регулюються. Тому для покращення характеристик пластинок необхідно модифікувати процес травлення.

Найкраще експериментувати зі зміною таких аспектів: параметри самої кремнієвої пластинки, пористість кремнієвих наноструктур та час травлення.

Топологія кремнієвих структур в процесі травлення забезпечується заздалегідь нанесеними частинками металу. У зв'язку з цим для отримання заздалегідь правильних параметрів структури надзвичайно важливе вміння точно керувати розмірами і щільністю нанесення наночастинок металу. Тому оскільки частинки металу та одержані кремнієві структури мають розміри порядку декількох нанометрів, для їхнього контролю та вимірювання одержаних параметрів необхідне використання високочутливих методів вимірювання [16,17,18,19]. Це надзвичайно важливо, якщо ведеться як експериментальна робота для визначення впливу певних змінних параметрів (концентрація та об'єм реагентів, час травлення, експерименти із параметрами самої кремнієвої пластинки в початковому стані), так і робота над створенням конкретного приладу на базі вже відомих процесів та закономірностей для перевірки заданих параметрів [20,21].

На даному етапі розвитку методу існує два варіанти реалізації МСХТ [22,23,24,25]. В першому варіанті (одноступінчастий) використовується одна операція селективного травлення кремнію у розчині, що містить іони металу та плавикову кислоту. При цьому виникає осадження частинок металу на поверхню монокристалічного кремнію і одночасне його травлення.

В другому (двохступінчастому) спочатку утворюються наночастинки металу на поверхні кремнію. А потім відбувається хімічне травлення у розчині,

що містить кислоту та перекис водню. Такий режим дає можливість більш точно контролювати енергетичні параметри структур, які формуються.

1.2. Технічна реалізація методу МСХТ

Найбільш важливою складовою МСХТ є його технологічна реалізація. Саме вона безпосередньо впливає на отримані структури на поверхні монокристалічного кремнію, а правильне проведення самого процесу дає змогу отримати достойні фотоелектричні характеристики.

На рис.1.2 наведено схему методу двохстадійного МСХТ.

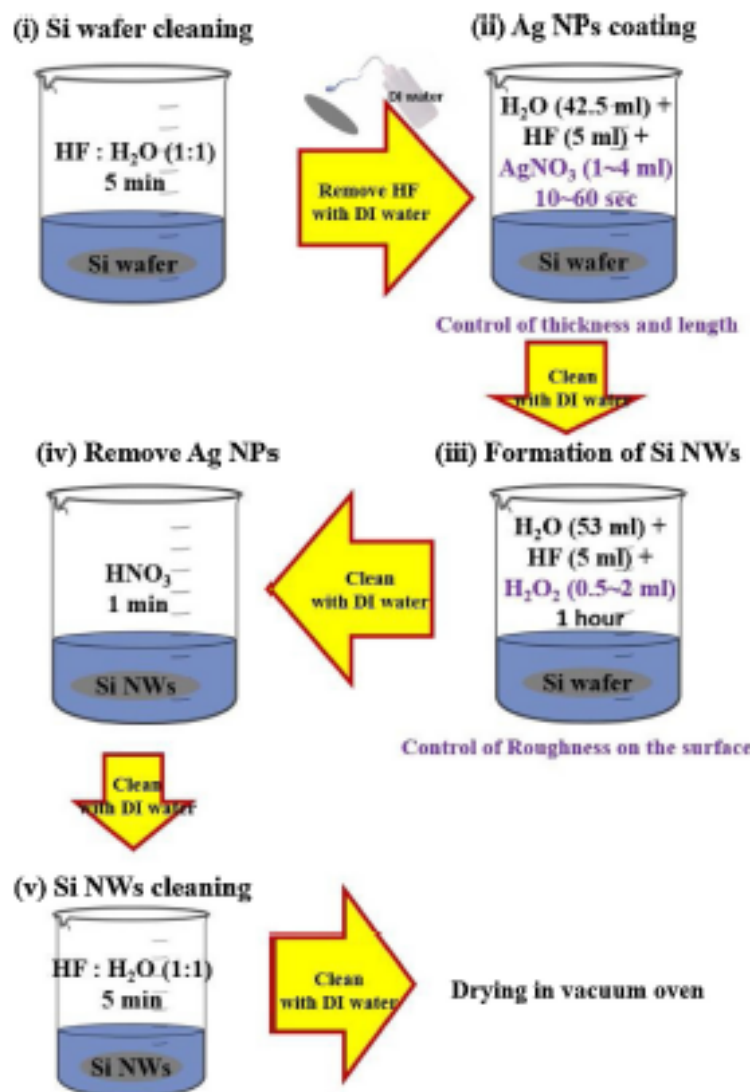


Рисунок 1.2 – Схема проведення МСХТ [26]

Розберемо детально всі етапи та використовувані реагенти кожного етапу.

Очистка пластинки монокристалічного кремнію від механічних, органічних забруднень та оксидів на поверхні – важливий етап на шляху до створення зразків із заданими робочими параметрами.

Найчастіше використовують трьохстадійне очищення. Пропорції та концентрації реагентів вибираються експериментальним шляхом. Однак, можливе використання ацетону, ізопропанолу та метанолу.

Останнім часом широко використовується розчин сульфатної кислоти та перекису водню для очищення зразків від забруднень [26, 27, 28, 29, 30]. Єдиної думки щодо використовуваних пропорцій реактивів також немає. Найчастіше можна спостерігати співвідношення $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ та час очищення від 10 до 15 хв.

Також відоме попереднє очищення зразків за допомогою розчину $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ у вибраній пропорції на протязі 30 с [8].

Також можливе використання суміші ізопропилового спирту з КОН для очищення зразків, однак такий спосіб зустрічається дуже рідко.

Варто додати, що у будь-якому випадку після кожного етапу попередньої очистки зразки промиваються деіонізованою водою та перед початком першого етапу МСХТ просушуються.

Перший етап МСХТ забезпечує осадження наночастинок металу на поверхню монокристалічного кремнію. Для цього нам необхідно забезпечити стабільне осадження частинок для створення розвиненої розгалуженої структури в результаті.

Важливою складовою даного етапу є металічний каталізатор. У їх якості використовують такі метали, як Cu, Au, Ag і Pt, причому срібло – найбільше широко використовуване. Головна причина використання саме благородних металів – їх стабільність у розчині плавикової кислоти та перекису водню впродовж всієї реакції. Однак через їх високу вартість вже довгі роки ведуться пошуки альтернативи. На протязі останніх років проводились дослідження використання таких металів як W, Ni, Ti.

Метали вносяться в розчин за допомогою солей. Срібло вноситься за допомогою AgNO_3 , хоча для одностадійного МСХТ були спроби використання оксидів срібла для осадження частинок металу, проте отримані структури та результати були значно гірші за отримані класичним методом. Золото найчастіше вноситься за допомогою AuCl_4 [31], а мідь – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [32].

В якості другого реагенту першого етапу завжди використовується плавикова кислота. У різних випадках використовуються різні пропорції та концентрації реагентів. Необхідний об'єм розчину досягається за допомогою деіонізованої води. В більшості випадків перший етап проходить за кімнатної температури.

Час реакції також може бути різним. Все залежить від результату, якого необхідно досягнути. В основному перший етап МСХТ триває від 10 до 60 с.

На другому етапі методу МСХТ для отримання структурної поверхні зразок з асорбованими частинками металу необхідно травити у спеціальному розчині $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Пропорції та концентрації реагентів можуть бути різними. Вода тут використовується для досягнення потрібного об'єму.

Саме цей етап визначає морфологію структур кремнію, які будуть отримані в результаті. Час травлення – один з найголовніших факторів. Більший час травлення необхідний для створення нанониток з більшою довжиною, проте для досягнення оптимальних фотоелектричних характеристик час травлення не повинен бути аж надто довгим і тривати від 20 до 40 хв.

Після цього необхідно видалити залишки металу з поверхні вже структурованого кремнію. Для цього найчастіше використовується розчин $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ у заданих пропорціях [16]. Також використовується розчин води та нітратної кислоти без використання перекису водню [8, 34, 35, 36].

Також можливе використання розчину аміаку та перекису водню [30]. Використовується і калій гідроксид [31].

Для проведення екстра швидкої очистки використовується розчин плавикової та нітратної кислоти у відношенні 3:1 на протязі 45 с. Варто зазначити, що у класичному та інших наведених вище варіантах проведення

очистки час операції вимірюється не в секундах, а в хвилинах і складає від 15 до 60 хв. В деяких випадках для максимальної очистки та ліквідації оксидів кремнію, що могли утворитись на поверхні, можливе опускання досліджуваної пластинки у розчин HF/H₂O на 5 хв [33].

Останньою операцією є просушування кремнієвої пластинки. Найчастіше для цього використовується центрифуга. За її відсутності сушка може просто відбуватися у закритому приміщенні при кімнатній температурі та невисокій вологості повітря.

В деяких випадках зразки просушують азотом N₂ за кімнатної температури [28, 37].

Слід зазначити, що обов'язково після кожної операції першого, другого та етапів операцій пост-обробки зразки очищуються в деіонізованій воді.

Варто відзначити, що даний метод формування кремнієвих наноструктур має чимало ключових факторів, які впливають на отримувані структури. Такими факторами є:

- тривалість першого етапу МСХТ [8, 12, 30, 38, 39];
- тривалість другого етапу МСХТ [8, 12, 37, 40, 41];
- концентрація HF на обох етапах [27, 42];
- концентрація металу в розчині на першому етапі [28, 31];
- концентрація H₂O₂ на формування кремнієвих наноструктур [26,43];
- відношення HF/H₂O₂ у розчині на другому етапі [36, 42];
- вплив легуючих елементів [44];

Вплив всіх цих факторів на кремнієві наноструктури, їх параметри та характеристики детально описано в наступному підрозділі.

1.3 Вплив технологічних параметрів МСХТ на структурні особливості наноструктур

Тривалість першого етапу МСХТ. На рис. 1.3 зображені СЕМ-знімки поверхні кремнієвих пластинок після осадження на них наночастинок срібла. Зразки перебували у розчині 5-% плавикової кислоти та AgNO₃ від 15 до 60 с.

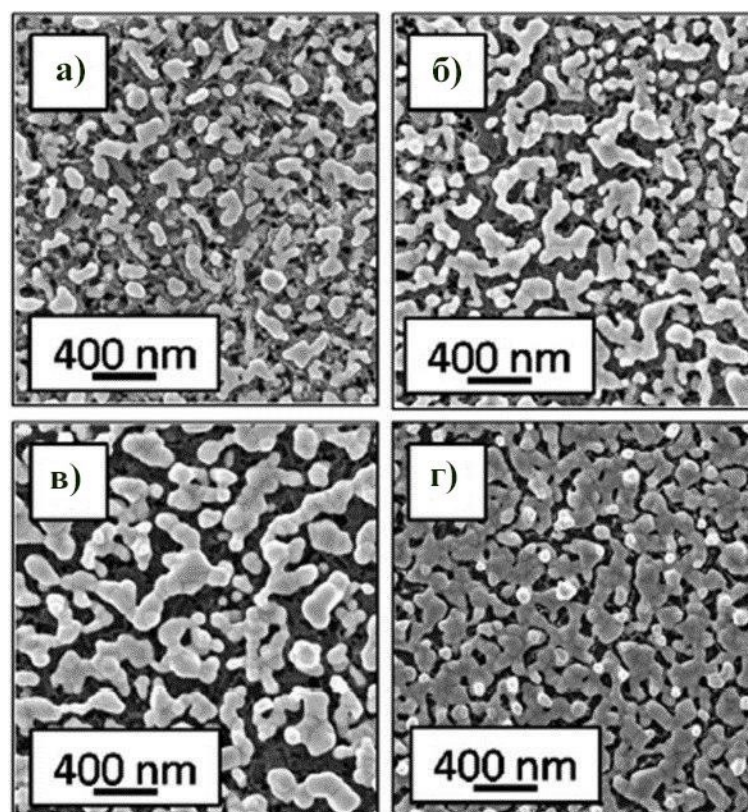


Рисунок 1.3 – СЕМ-знімки осадження частинок Ag на поверхню монокристалічного кремнію при різній тривалості першого етапу:
а – 15 с; б – 30с; в – 45с; г – 60 с [38]

З рис.1.3, а чітко видно, що за менший час осадження (15 с) на поверхні кремнію утворились окремі наночастинки срібла, які не з'єднані між собою, а відстань між окремими частинками досить велика (100-200 нм). Зі збільшенням часу осадження (рис.1.3) наночастинки срібла поступово переростають у кластери, причому деякі з них з'єднуються разом, а відстань між ними зменшується і складає 50-100 нм. Варто відзначити, що на цьому етапі деякі кластери вже взаємопов'язані між собою.

На рис. 1.3, г чітко видно, що при тривалості осадження частинок 60 с на поверхні кремнію утворюється взаємопов'язана між собою рівномірна структура з однаковими відстанями між осадженими кластерами срібла.

Тому, можна зробити висновок, що для отримання стійких наноструктур кремнію (а мова йде саме про нанонитки) з однаковою товщиною стінок

тривалість часу осадження має бути від 45 до 60 с, причому 60 с є оптимальним часом осадження для отримання подібних структур [38].

Таблиця 1.1 – Вплив технологічних параметрів МСХТ на структурні особливості кремнієвих нанониток

Розміри нанониток та нанопор	Технологічні параметри МСХТ				
	Час I етапу, с	Хімічний склад першого травника	Час II етапу, хв	Хімічний склад другого травника	№ джерела
Довжина нанониток: 4,55 – 10,46 мкм	60	HF (3М, 5М, 6М, 12М) + AgNO ₃ (0.02М)	20	HF+H ₂ O ₂ (5М)	27
Глибина нанопор: 7,5 – 10 мкм	60	HF(3.6 мл) + AgNO ₃ (2 мМ, 3мМ, 4мМ, 8мМ)	45	HF (3.6мл) + H ₂ O ₂ (0.6мл) + H ₂ O	28
Ширина осаджених наночастинок срібла: 50-200 нм	15-60	HF+AgNO ₃ (0.02М)	5	HF(4.8М)+H ₂ O ₂ (0.2М)	38
Довжина нанониток: 5-15 мкм	60	HF(5мл)+AgNO ₃ (1 -4 мл)+H ₂ O (42.5 мл)	60	HF (5мл) + H ₂ O ₂ (0.5-2 мл) + H ₂ O (42.5 мл)	26
Довжина нанониток : L = 25 -27 мкм	60	HF(4.8М)+AgNO ₃ (5мМ)	60	HF(4.8М)+H ₂ O ₂ (0.4 М)	44

Параметри отриманих наноструктур (ширина, глибина) : S=6-16 мкм; W=3-6мкм	-	-	10	H ₂ O ₂ (2 - 20мл)+HF(0.2-3мл)	42
Довжина SiNWs : L=4 – 16 мкм	60	HF(4.6 М) + AgNO ₃ (15мМ, 20мМ, 25мМ, 30мМ, 35мМ)	50-110	HF(4.8 М) + H ₂ O ₂ (0.4М)	41

На рис.1.4 зображені фотознімки кремнієвих пластинок з різним часом осадження наночастинок срібла.

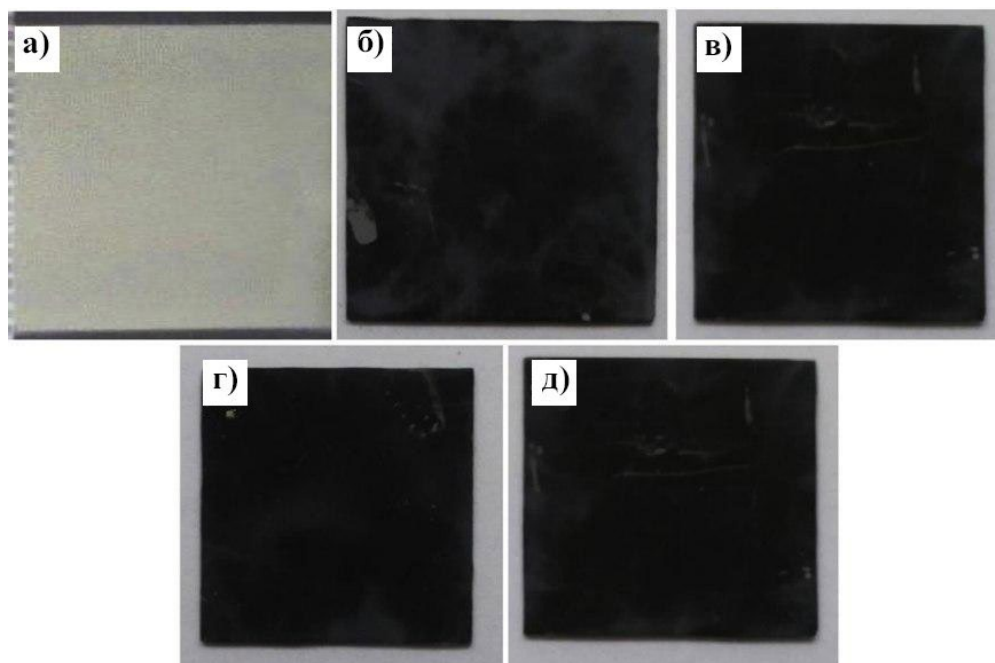


Рисунок 1.4 – Зовнішній вигляд кремнієвих пластинок з різним часом осадження Ag: а – початковий вигляд; б – 60с; в – 70с; д – 80 с; е – 90 с [44]

Можна відзначити, що час осадження наночастинок срібла впливає на зовнішній вигляд пластинки. Зі збільшенням часу осадження від 60 до 90 с пластинка стає чорнішою, тобто можна зробити висновок про зменшення відбиття. Тому більший час осадження буде оптимальним для виготовлення сонячних елементів.

Тривалість другого етапу МСХТ. На рис. 1.5 зображені СЕМ знімки зразків з різною тривалістю другого етапу МСХТ.

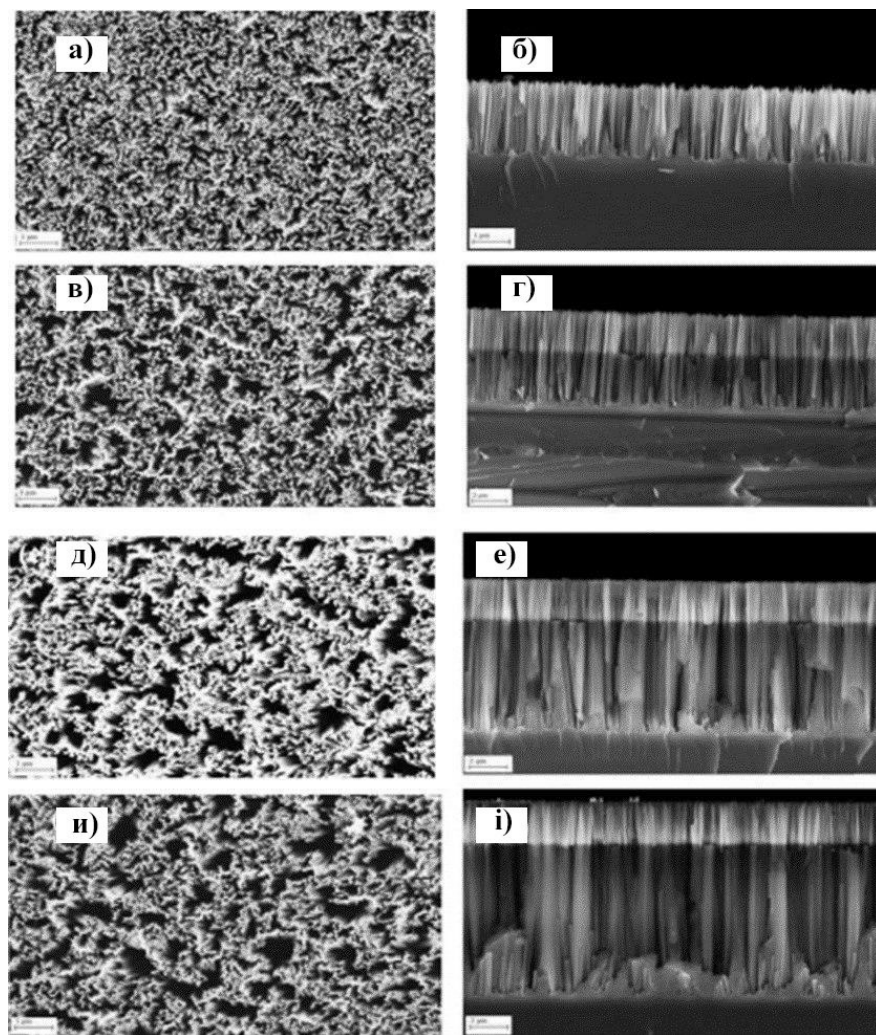


Рисунок 1.5 – Горизонтальні та вертикальні СЕМ-знімки з різним часом травлення: а, б – 20 хв; в, г – 40 хв; д, е – 60 хв; и, і – 80 хв [37]

Зображення показують, що вже за короткий час травлення можна отримати кремнієві наноструктури – нанонитки. З рис.1.5, б видно, що вже через 20 хв травлення були отримані потрібні структури.

Однак пористі структури формуються зі збільшенням часу травлення. Зі збільшенням часу другого етапу МСХТ розподіл нанониток по всій пластині є рівномірним (рис.1.5), а чітко вертикальне положення структур на поверхні чудово видно на СЕМ-знімках поперечного перерізу.

Також видно, що час травлення безпосередньо впливає на параметри довжини та діаметру отримуваних нанониток. Так, зі збільшенням часу травлення довжина нанониток збільшується.

На рис. 1.6 зображені СЕМ-знімки окремих нанониток.

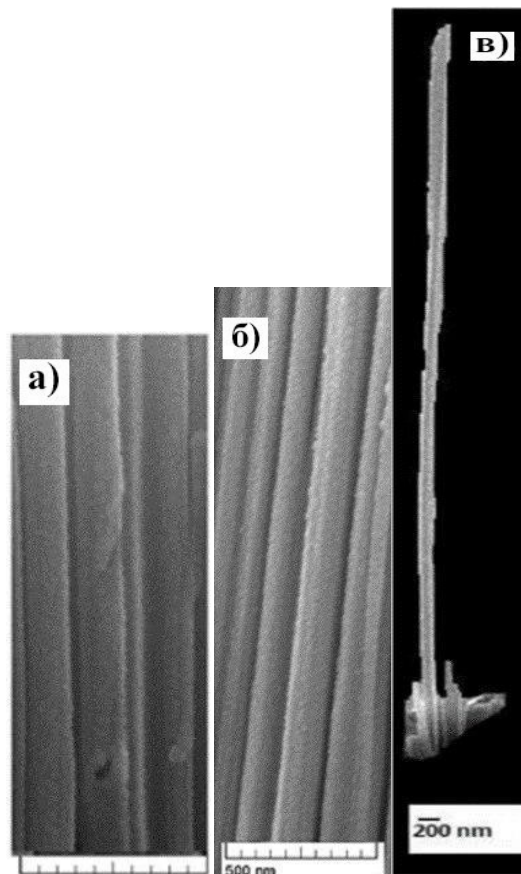


Рисунок 1.6 – СЕМ-знімки нанониток, отриманих при різній тривалості другого етапу МСХТ: а – 20 хв; б – 40 хв; в – 60 хв [37]

З рис. 1.6 видно, що діаметр нанониток зі збільшенням часу травлення залишається незмінним. З рис.1.6,в можна зробити висновок, що діаметр

нанониток зверху вниз залишається майже однаковим, що говорить про сталий розмір наночастинок срібла у процесі травлення.

На рис. 1.7 зображена залежність довжини отримуваних нанониток від часу травлення та поперечні СЕМ-знімки отриманих структур.

Зі збільшенням часу травлення довжина нанониток зростає лінійно й не залежить від концентрації частинок металу у розчині на першому етапі МСХТ. При чому концентрація металу також впливає на довжину нанониток. Більша концентрація дозволяє отримати нанонитки більшої довжини при однаковому часі травлення. Отримана залежність є справедливою у діапазоні від 50 до 110 хв.

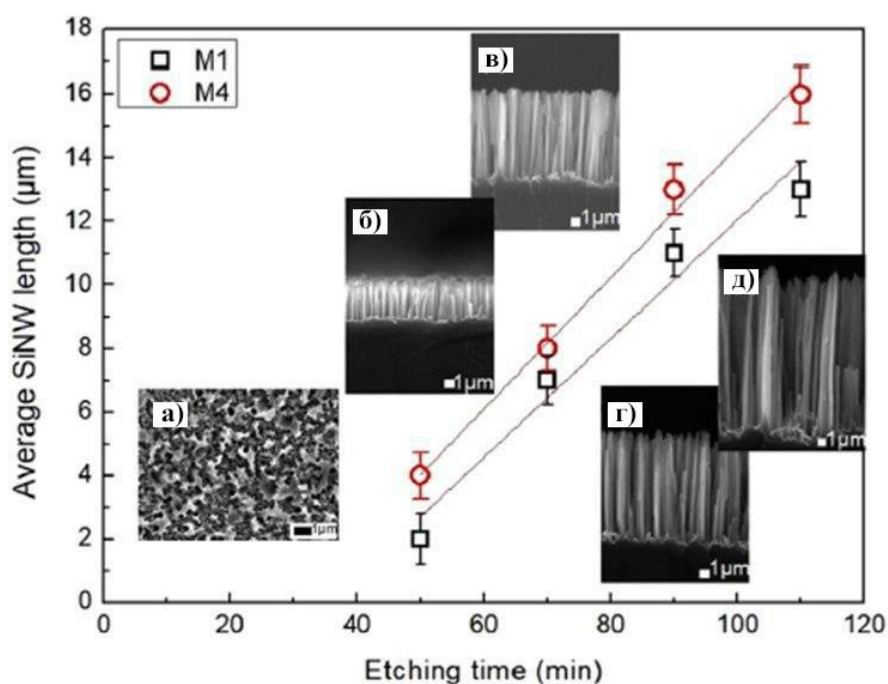


Рисунок 1.7 – Залежність довжини отриманих нанониток від тривалості другого етапу МСХТ: б – 50 хв; в – 70 хв; г – 90 хв; д – 110 хв.

Зразки M1 та M4 мали різну концентрацію металу (M1 більше за M4). [41]

Концентрація HF на обох етапах. На рис. 1.8 представлені СЕМ-знімки отриманих наноструктур при різній концентрації плавикової кислоти на першому етапі МСХТ.

Видно, що всі оброблені поверхні мають пористу структуру, більшість кремнієвих нанониток перпендикулярні до поверхні та пов'язані між собою.

При найменшій концентрації утворюється звужуюча структура, збільшення концентрації HF дозволяє нам отримати рівномірну структуру.

Збільшуючи концентрацію плавикової кислоти, збільшуються розміри пор, а самі кремнієві нанонитки стають тонкішими, а, отже, менш жорсткими. Однак, їх довжина зменшується із збільшенням концентрації.

Також на отримані структури може впливати відношення молярності плавикової кислоти, що може впливати на напрямок травлення. Наприклад, якщо даний коефіцієнт є великим, то кремнієва пластинка буде травитися у кристалографічному напрямку $\langle 100 \rangle$ та вздовж $\langle 111 \rangle$, коли даний коефіцієнт значно менший.

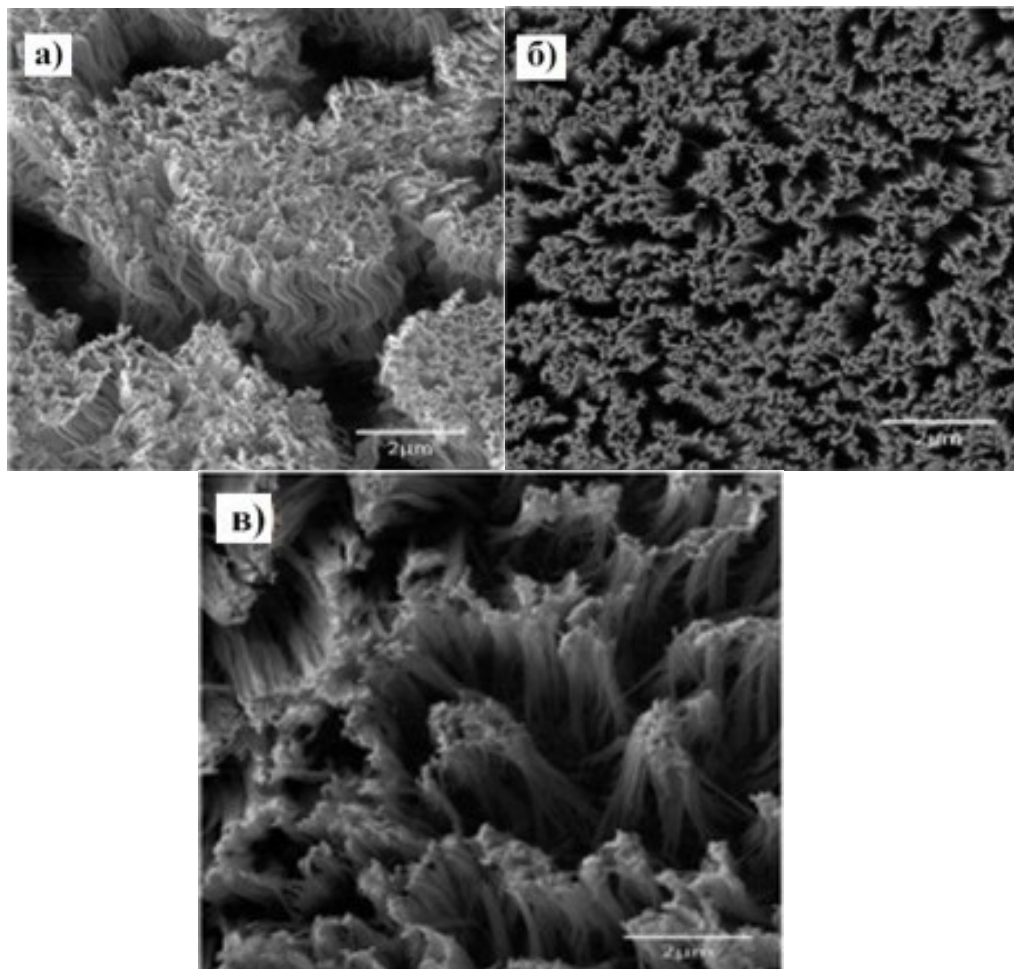


Рисунок 1.8 – СЕМ-знімки структур, отриманих при різній концентрації HF на першому етапі при сталій концентрації металу: а – 3М; б – 6М; в – 12М [27]

Концентрація металу в розчині на першому етапі МСХТ. На рис.1.9 зображено СЕМ-знімки кремнієвих структур з різною молярною концентрацією AgNO_3 . Для кожного із зразків побудовано розподіл частинок за розміром та розрахований середній розмір частинки: рис.1.9, а – 110 ± 20 нм, рис.1.9, б – 100 ± 10 нм, рис.1.9, в – 90 ± 20 нм, рис.1.9, г – 80 ± 15 нм [28].

Зображені на рис.1.9 є ніщо іншим як наночастинками срібла, які випадковим чином розподілені на поверхні кремнію. Видно, що зі зменшенням концентрації AgNO_3 у розчині розмір наночастинок зменшується, однак площа покриття поверхні збільшується. Також можна спостерігати утворення суцільного шару срібла за винятком зразка на рис.1.9,б де утворились лише окремі срібні кластери.

Варто зазначити, що зниження концентрації AgNO_3 у розчині призводить до збільшення концентрації води, що змінює змочувальні властивості кремнію. Таким чином, частинки срібла, що приєднуються до кремнію під час процесу осадження, мають вищу електронну активність, що призводить до збільшення розподілу частинок і сприяє тому, що реакція відбувається постійно.

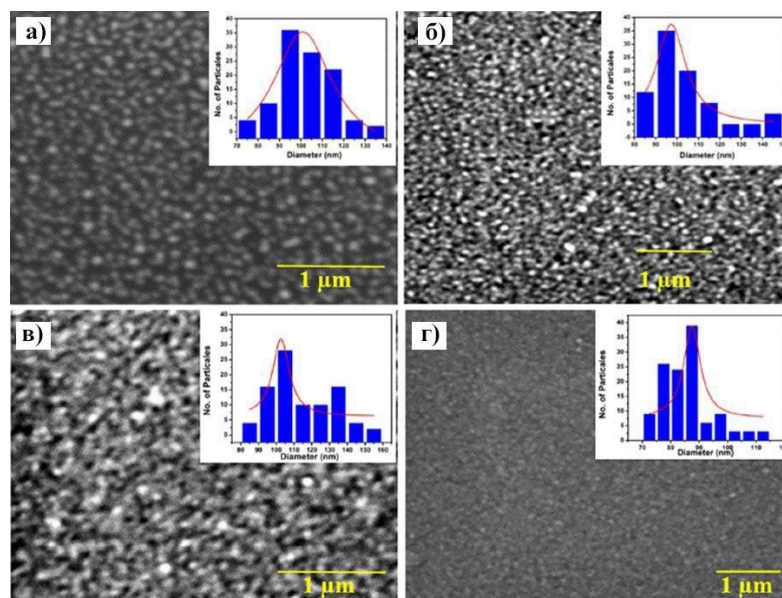


Рисунок 1.9 – СЕМ-знімки кремнієвих структур з різною молярною концентрацією AgNO_3 : а – 8мМ; б – 4мМ; в – 3мМ; г – 2мМ [28]

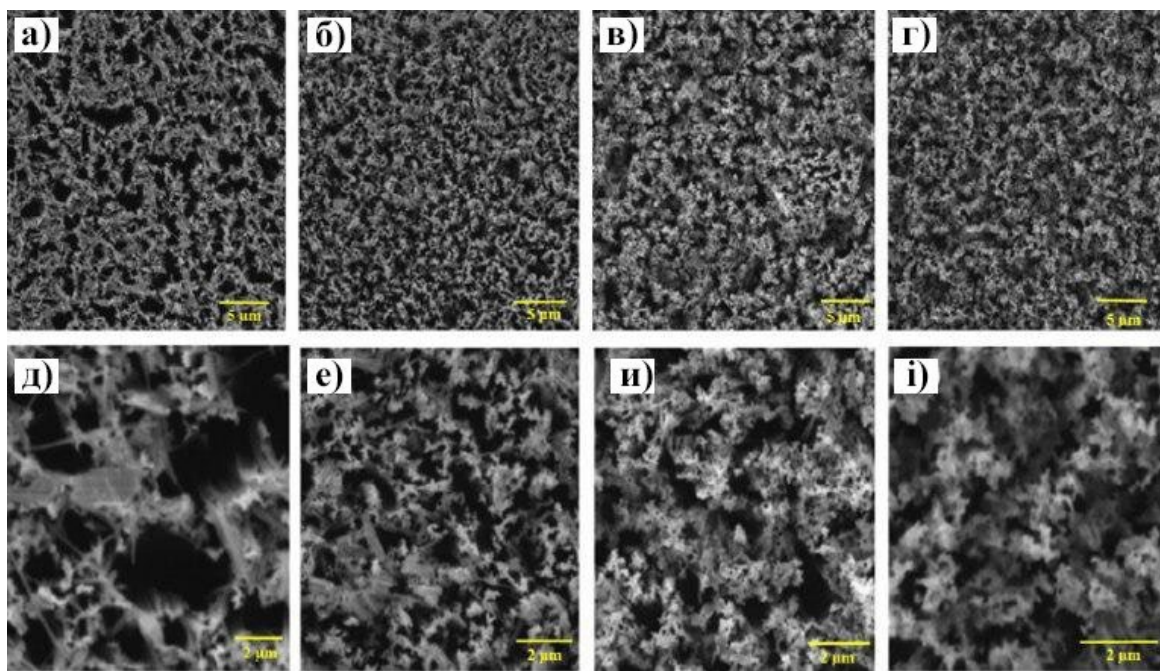


Рисунок 1.10 – СЕМ-знімки кремнієвих структур з різною молярною концентрацією AgNO_3 , виконані з різною роздільною здатністю:

а – 8мМ; б – 4мМ; в – 3мМ; г – 2мМ [28]

На рис. 1.10 зображені СЕМ-знімки тих самих структур, зроблені зверху вниз і з кращою роздільною здатністю. Спостерігається збільшення поверхневої щільності зі збільшенням молярної концентрації AgNO_3 у розчині..

Варто додати, що зразки з концентрацією AgNO_3 2-3 мМ мають пористу поверхню, що можна пояснити меншим середнім розміром осаджених частинок срібла та збільшенням покриття поверхні кремнієвої пластинки.

На рис. 1.11 зображені поперечні СЕМ-знімки кремнієвих наноструктур. Поверхня, зображена на рис. 1.11, б, рівна, має рівномірне поверхнєве покриття, що призводить до утворення структури нанониток.

Зразок, зображений на рис. 1.11, а, має шорстку поверхню, а наноструктури утворені випадково. До того ж, можна спостерігати ділянки з випадковими глибокими ямами у структурі, що небажано.

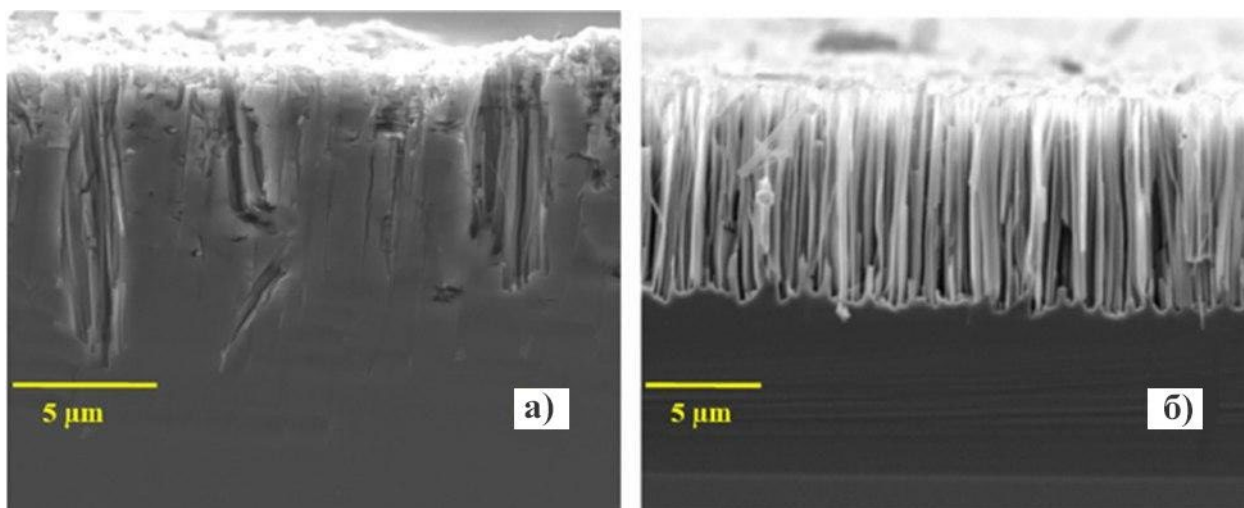


Рисунок 1.11 – Поперечні СЕМ-знімки кремнієвих наноструктур з різною молярною концентрацією AgNO_3 : а – 8мМ, б – 4мМ [28]

Вплив концентрації H_2O_2 на формування структур. Під час виготовлення кремнієвих нанониток на поверхні пластинки використовується перекис водню, який виступає каталізатором і сприяє заглибленню осаджених частинок срібла у монокристалічний кремній.

На рис. 1.12 зображені поперечні ПЕМ-знімки кремнієвих нанониток, отриманих в розчинах з різним вмістом H_2O_2 в них.

Спостерігається зменшення шорсткості поверхні зі збільшенням концентрації перекису водню. Якщо взагалі не використовувати H_2O_2 в розчині (рис. 1.12, а), то ми отримуємо пошкоджену поверхню.

Тобто, зі збільшенням вмісту перекису водню у розчині структура стає більш чіткою та структурованою. Це пояснюється тим, що зі збільшенням об'єму H_2O_2 , який у розчині діє як антиоксидант, кремній легше розчиняється під час травлення та легше окислюється.

Відношення $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ на другому етапі МСХТ. На рис. 1.13 зображений вплив використовуваних об'ємів плавикової кислоти та перекису водню на утворення кремнієвих наноструктур.

Зі збільшенням використовуваних об'ємів в процесі каталітичного травлення збільшується глибина витравленого отвору. При чому об'єм

використовуваного перекису водню безпосередньо впливає на збільшення глибини травлення. Також за допомогою перекису водню дно витравленої траншеї має рівну, гладку поверхню.

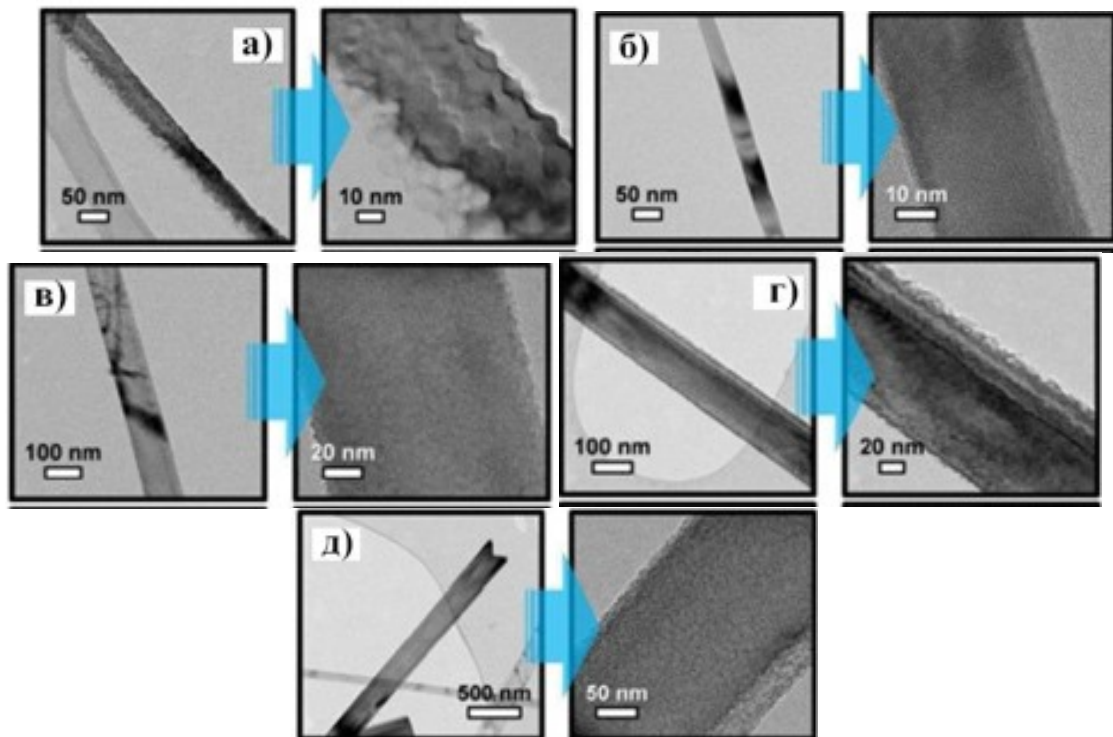


Рисунок 1.12 – ПЕМ-зображення кремнієвих нанониток, отриманих МСХТ.

Об'єм H_2O_2 у розчинах: а – 0,5 мл, б – 1 мл, в – 1,5 мл, г – 2 мл [26]

Також при однакових використовуваних об'ємах плавикової кислоти збільшення об'єму перекису водню зменшує кут нахилу бокових стінок отриманої кремнієвої структури. При використанні $V(\text{HF}) > 2\text{мл}$ та $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 10\text{мл}$ можна отримати вертикальні бокові стінки.

Варто додати, що при формуванні кремнієвих нанониток таке співвідношення має важливе значення, оскільки впливає на довжину отриманих нанониток та отриману структуру в цілому. Так, якщо використовувати об'єми плавикової кислоти та перекису водню 3 мл та 10 мл відповідно можна отримати розвинену гладку структуру з довжиною нанониток 10-12 мкм.

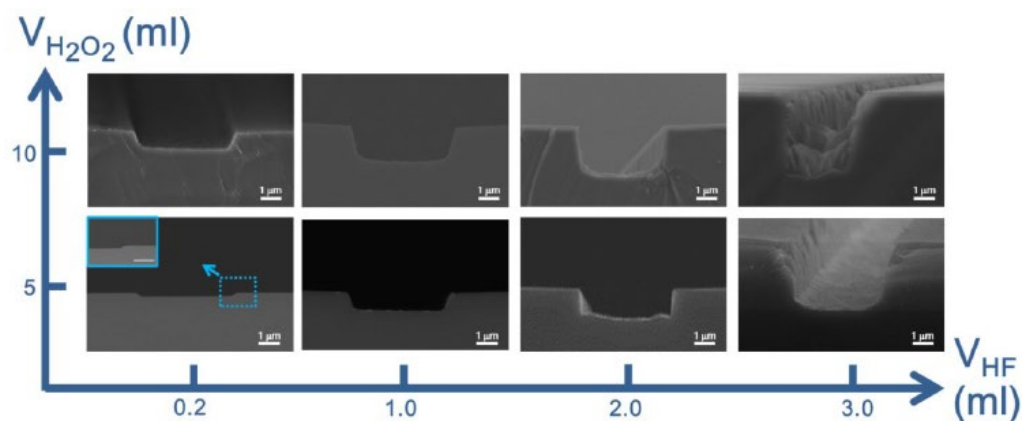


Рис.1.13 – Порівняння елементів, отриманих з використанням різних відношень HF/H₂O₂ МСХТ [42]

Вплив легуючих елементів. Найчастіше монокристалічний кремній легують за допомогою фосфору (P) та арсену (As). Варто відзначити, що вплив легуючих елементів на утворення кремнієвих структур потрібно проводити при сталих параметрах об'єму плавикової кислоти, перекису водню, солі металу, часу кожного з етапів [44].

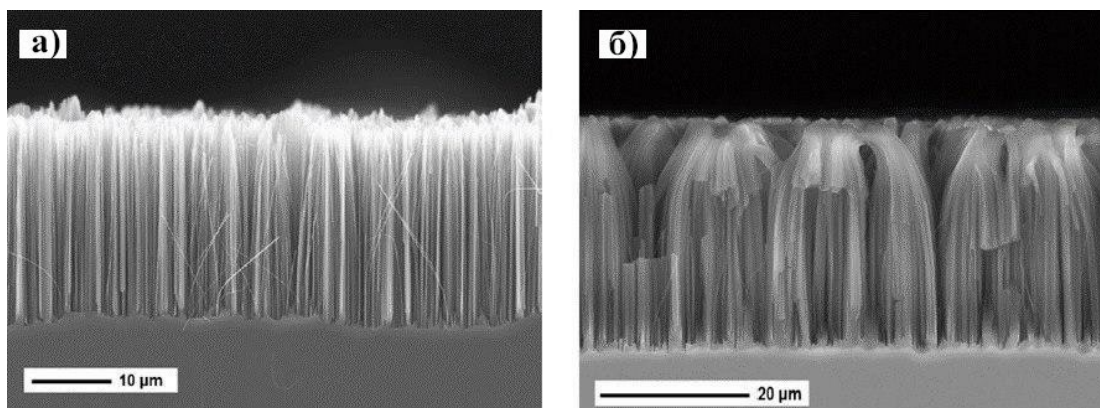


Рисунок 1.14 – Поперечні СЕМ-зображення кремнієвих нанониток, утворених на кремнії з легуванням фосфором: а – 2×10^{15} P/см³; б – 2.5×10^{19} P/см³ [44]

На рис. 1.14 зображені СЕМ-знімки отриманих кремнієвих нанониток на поверхні монокристалічного кремнію, легованого фосфором з різними

концентраціями легування. По перше, отримані нанонитки мають різну довжину: на поверхні більш легованого зразку (рис.1.14, б) їх довжина складає 25 мкм, менш легованого (рис.1.14, а) – 29 мкм.

Також видно, що утворені на поверхні менш легованого зразку нанонитки перпендикулярні, в той час як у іншому випадку їх структура неупорядкована.

2. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ МСХТ ДЛЯ СИНТЕЗУ ПРИЛАДІВ В ЕЛЕКТРОНІЦІ

2.1 Вплив технологічних параметрів МСХТ на чутливість напівпровідникових сенсорів

Технологічні параметри метало-стимульованого хімічного травлення впливають не лише на структурні особливості отриманих кремнієвих наноструктур, і на безпосередньо чутливість виготовлених на їх основі напівпровідникових сенсорів. Для зручності, опрацьовані матеріали літературних джерел були зведені у табл 2.1.

Важливо, що для створення типових напівпровідникових сенсорів використовують схожі структури. Так, на рис.2.1 зображена типова структура напівпровідникового сенсора.

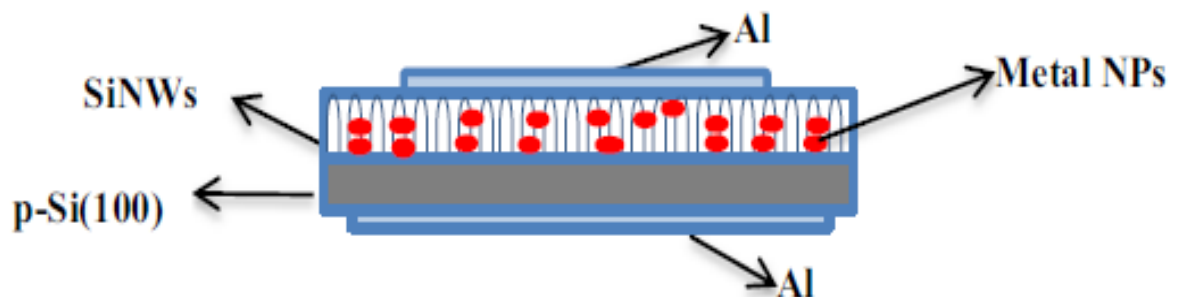


Рисунок 2.1 – Типова структура напівпровідникового сенсора [45]

Тобто, з рис. 2.1 видно, що типова структура представляє собою передній та задній контакт, що виготовляються з металу, у даному випадку алюміній Al. Також у якості контактів можуть використовувати срібло Ag, золото Au, мідь Cu (табл.2.1).

Таблиця 2.1 – Вплив технологічних параметрів МСХТ на характеристики сенсорів на основі нанониток

Структура та робочі параметри сенсора	Технологічні параметри МСХТ				
	Час I етапу, хв	Хімічний склад першого травника	Час II етапу, хв	Хімічний склад другого травника	№ джерела
Сенсор газу H_2 Al/pSi/SiNWs/Au/ZnO, Відгук (R_g/R_3) на H_2 : 11.5-17.1 Час відгуку на H_2 : 500-600 с Час відновлення: 150 – 400 с	1	HF (5мл)+ AgNO ₃ (1-4мл) + H ₂ O (42.5 мл)	60	HF(5мл)+ H ₂ O ₂ (0.5-2мл)+ H ₂ O (53 мл)	26
Сенсор освітленості, Al/p-Si/Si-NWs/Ag, Чутливість: 26.5 – 40%	1	AgNO ₃ +HF	30–60	HF (1мл)+ H ₂ O ₂ (1 або 2 мл)	12
Сенсор газу NO ₂ Pt/p-Si/SiNW/SiO ₂ /NO ₂ Відгук (R_g/R_3) на NO ₂ : 17-28 Час відгуку на NO ₂ : 7 с	1	HF(6M)+ AgNO ₃ (0.0035M)	60	HF(6M)+ H ₂ O ₂ (0.8M)	34
Сенсор газу H ₂ S Al/p-Si/SiNWs/Au/ZnO Відгук (R_g/R_3) на H ₂ S: 3.2-12 Час відгуку на H ₂ S :	1	HF(5мл)+AgNO ₃ (1-4мл) H ₂ O(42.5 мл)	60	HF(5мл)+H ₂ O ₂ (0.5-2мл)+H ₂ O(53 мл)	35

100 с					
Сенсор CO ₂ Al/p-Si/SiNWs/Al Час відгуку на CO ₂ : 95-100 с Час відновлення: 80 – 120 с	3	HF(8.15M)+ AgNO ₃ (0.05 M) + H ₂ O	-	-	45
Сенсор газу NH ₃ SiNWs/HAL/PPy Відгук (R _g /R ₃) на NH ₃ : 1-11 Час відгуку на NH ₃ : 10-20 с Час відновлення: 80 – 170 с	120	HF(5M)+Ag NO ₃ (0.002M)	-	-	46

В якості підкладки використовується p-Si (100). Можливе використання і n-Si, однак підкладки з кристалографічним напрямком (100) використовують майже завжди, оскільки саме цей напрям найбільш сприятливий для утворення кремнієвих наноструктур.

Далі на поверхні підкладки за допомогою методу MCXT утворені SiNWs, параметри яких визначені технологічними параметрами проведеного експерименту. У даному випадку також залишені наночастинки металу на поверхні, хоча у більшості випадків частинки металу видаляються за допомогою HNO₃.

Також використовуються такі структури як Al/p-Si/SiNWs/Au/ZnO [26], Al/p-Si/Si-NWs/Ag [12], SiNWs/HAL/PPy [46].

Значний вплив на характеристики сенсора освітленості має відношення об'єму HF до об'єму H₂O₂ у взаємодії із зміною часу травлення другого етапу

МСХТ (табл.2.1). В таблиці 2.2. окремо зведені параметри методу МСХТ, які були використані при виготовленні кремнієвих наноструктур, на основі яких були виготовлені сенсори освітленості.

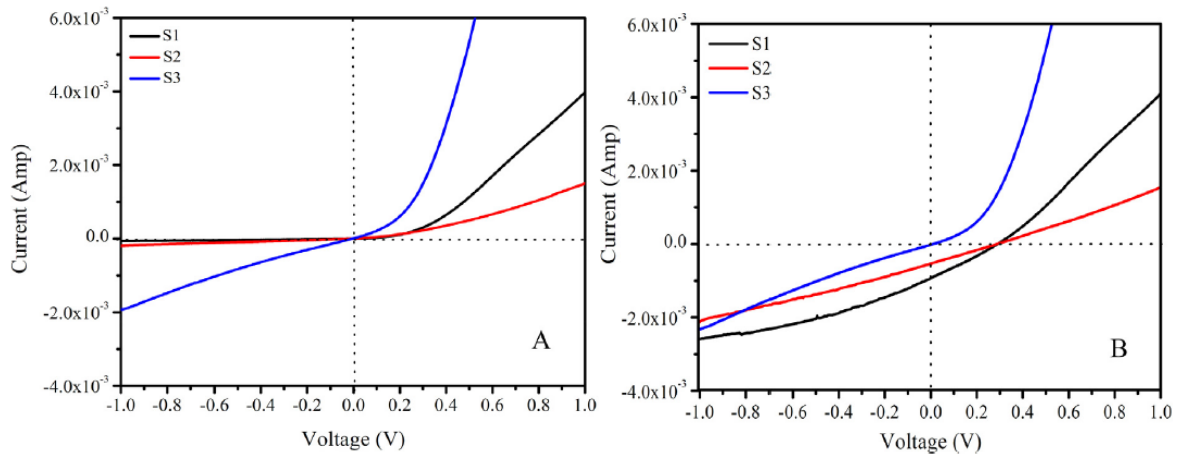


Рисунок 2.2 – ВАХ сенсорів освітленості, виготовлених з використанням різних співвідношень $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ [12]

На рис. 2.2 зображені вольт-амперні характеристики сенсорів освітленості, виготовлених з використанням різних співвідношень $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$. Травлення відбувалось у різних умовах – за відсутності будь-якого світла та в умовах освітленості з інтенсивністю 50 мВт/см^2 . Використовувались різний час травлення та пропорції використовуваних реагентів: S1 – 1:1, час травлення 30 хв; S2 – 1:2, час травлення 30 хв; S3 – 1:2, час травлення 120 хв (табл.2.1, 2.2).

З рис. 2.2, а видно, що прилади, затемненні під час травлення, мають таку ж поведінку, як і р-п перехід. Причому більші значення як зворотнього, так і прямого струму має зразок з найбільшим часом травлення.

Пристрої, час травлення яких складає 30 хв, мають менші значення прямого струму, а значення зворотного є мінімальними – менше 1 мкА .

Стосовно освітлених сенсорів освітленості (рис. 2.2, б) можна сказати, що найбільші значення зворотного та прямого струмів має зразок з часом травлення 120 хв. Однак, у значеннях зразків з меншим часом травлення є певна різниця значень струму.

Таблиця 2.2. – Параметри методу МСХТ, які застосовувались при виготовленні сенсорів освітленості [12]

Найменування зразку	Об'єм H_2O_2 , мл	Об'єм HF, мл	Тривалість другого етапу методу МСХТ, хв	Чутливість, %
S1	1	1	30	35.78
S2	2	1	30	26.5
S3	2	1	120	40

Так, більший зворотній струм (2,75 мА при -1 В) має сенсор освітленості, де відношення об'єму HF до об'єму H_2O_2 складало 1:1. Цей зразок має також і більше значення прямого струму.

Відношення об'єму HF до об'єму H_2O_2 у взаємодії із зміною часу травлення другого етапу МСХТ також впливає на чутливість діодних сенсорів освітленості.

Так, при однаковому часі травлення (30 хв) при зміні відношення об'єму HF до об'єму H_2O_2 з 1:1 до 1:2 фоточутливість сенсора зменшилась з 35,78% до 26,5%. А збільшення часу травлення другого етапу МСХТ до 120 хв при HF: H_2O_2 =1:2 призводить до збільшення фоточутливості до 40% [12].

Таку зміну можна пояснити не лише впливом цього технологічного параметру, а й збільшенням товщини тонкого шару оксиду кремнію, що утворився над поверхнею створених кремнієвих нанониток.

2.2. Вплив технологічних параметрів МСХТ на фотоелектричні характеристики сонячних елементів

Технологічні параметри метало-стимульованого хімічного травлення впливають не лише на структурні особливості отриманих кремнієвих наноструктур, і на безпосередньо фотоелектричні характеристики виготовлених з них сонячних елементів. Для зручності, опрацьовані матеріали літературних джерел були зведені у табл. 2.2.

Важливо відзначити, що в якості основи для створення сонячних елементів використовують одні і ті ж самі структури ФЕП.

Так, на рис. 2.3 зображена типова структура ФЕП. В якості основи та одного з електродів виступає скло. На нього осаджується мідна плівка. Далі розміщується n-Si з утвореними кремнієвими наноструктурами. Після цього на поверхні утворюють шар графену та передній контакт із срібла. Таким чином утворюється така структура сонячного елемента – Скло/Cu/n-SiNWs/SiO₂/graphene/ Ag [47].

Таблиця 2.3 – Вплив технологічних параметрів МСХТ на характеристики сонячних елементів на основі нанониток

Структура та параметри ФЕП	Технологічні параметри МСХТ				№ статті
	Час I етапу, с	Хімічний склад першого травника	Час II етапу, хв	Хімічний склад другого травника	
Скло/Cu/n-SiNWs/SiO ₂ /graphene/ Ag paste, V _{OC} = 429 мВ J _{SC} = 39.6 мА/см ²	20	AgNO ₃ +HF	2	HF/H ₂ O ₂ /H ₂ O (HF/[HF+H ₂ O ₂]=0.9)	47

Скло/n-SiNWs/ SiO ₂ /Al or Ag, V _{OC} = 522 мВ J _{SC} = 25.44 мА/см ² Eff=9.6% FF=72.3%	60	HF+AgNO ₃	-	-	48
ITO/V2O5/n- SiNWs/TiO ₂ /Al, V _{OC} =490 мВ J _{SC} = 35.7 мА/см ² Eff= 12.7% FF= 72.7%	120	AgNO ₃ (0.005 mol/L) + HF (4.6 mol/L)	2	HF (4.8 mol/L) и H ₂ O ₂ (0.2 mol/L)	49
Ag/c-Si/p-SiNPs/Al V _{OC} =772.9 мВ J _{SC} = 40.4 мА/см ² Eff= 26.3% FF= 70.83%	10	HF (3.68M) + AgNO ₃ (0.5 mM)	1	HF (7.36M) + H ₂ O ₂ (4.58M) + дист.вода	36
c-Si/SiN _x /Al ₂ O ₃ V _{OC} =675.7 мВ J _{SC} = 40.8 мА/см ² Eff= 22.9% FF= 83%	180	HF (3M) + AgNO ₃ (0.015- 0.075M)	-	-	50
Ag/c-Si/p- SiNWs/Al V _{OC} =566 мВ J _{SC} = 25 мА/см ² Eff= 10.2% FF= 72% S=58.6 см ²	10	HF (2.5M) + AgNO ₃ (0.054 M)	3	HF (2.5M) + H ₂ O ₂	51

Al/SiN _x /SiO _x /p-Si/NIPs/Ag V _{OC} =669 мВ J _{SC} = 45.6 мА/см ² Eff= 21.8% FF= 80.3% S= 156 ×156 мм ²	480	HF (4M) + AgNO ₃ (0.00005M)+ H ₂ O ₂ (1M)	3	HF+HNO ₃ =1:3	52
Скло/n-SiNWs/ SiO ₂ /Al or Ag V _{OC} =654 мВ J _{SC} = 35.03 мА/см ² Eff= 16.9% FF= 73.8% S= 2 ×2 см ²	60	HF + Cu(NO ₃) ₂ +H ₂ O ₂	2	HF + H ₂ O ₂	53
Ag/c-Si/p-SiNPs/Al V _{OC} =655.7 мВ J _{SC} = 34.6 мА/см ² Eff= 17.31% FF= 76.5% S=4 см ²	10	HF (3.68M) + AgNO ₃ (0.5mM)	1	HF + H ₂ O ₂ при різних температурах (20,40,60,80 °C)	54
Скло/mc-Si/Si- CPs/SiN _x /Ag V _{OC} =638.6 мВ J _{SC} = 36.67 мА/см ² Eff= 18.88% FF= 80.64% S= 156.75 ×156.75 мм ²	60	HF + Cu(NO ₃) ₂	20	HF + H ₂ O ₂	55

Також для створення досконалих ФЕП використовують такі структури як ITO/V₂O₅/n-SiNWs/TiO₂/Al [49], Скло/mc-Si/Si-CPs/SiN_x/Ag [55] та Ag/c-Si/p-SiNPs/Al [54].

Важливий вплив на фотоелектричні характеристики сонячних елементів має зміна концентрації AgNO₃ на першому етапі МСХТ (табл.2.2) [50]. В табл. 2.4 зібрані значення вимірних характеристик у зразків, які занурювались у розчин з різною концентрацією солі срібла, що варіювалась від 0.015M до 0.0075M.

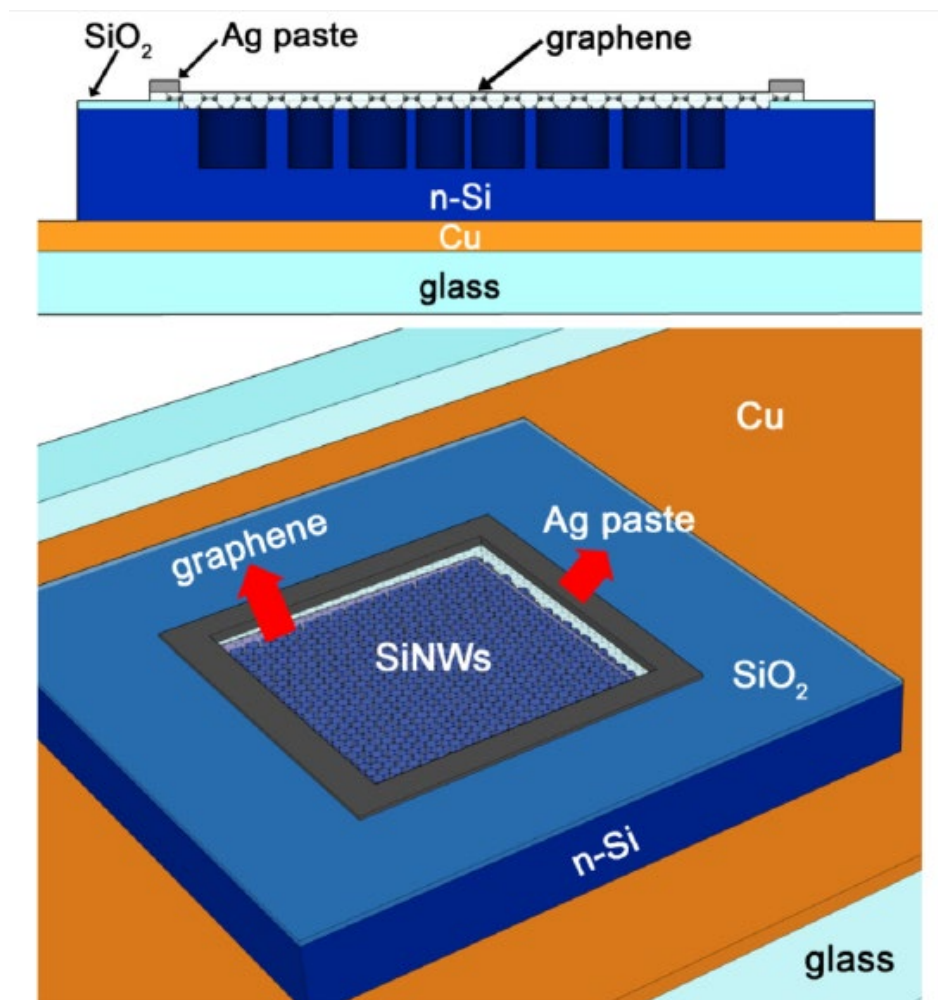


Рисунок 2.3 – Типова структура ФЕП [47]

В якості еталонного елементу вибраний звичайний введений у серійне виробництво сонячний елемент. В якості оригінального виробу виступає зразок, де використовується найбільш поширена концентрація AgNO₃ – 0.01M.

Дані результати показують, що найбільше значення V_{OC} (678.3 мВ) має зразок з широко використовуваною концентрацією металу. Далі даний параметр зменшується по мірі збільшення концентрації від 0.015М до 0.0075М.

В якості еталонного елементу вибраний звичайний введений у серійне виробництво сонячний елемент. В якості оригінального виробу виступає зразок, де використовується найбільш поширена концентрація $AgNO_3$ – 0.01М.

Таблиця 2.4 – Виміряні значення параметрів сонячних елементів, отриманих з використанням різної концентрації $AgNO_3$ [50]

Концентрація $AgNO_3$, М	V_{OC} , мВ	J_{SC} , мА/см ²	FF, %	Ефективність, %
Серійний зразок	664.3	39.3	83	21.7
0.01	678.3	39.4	83	22.2
0.015	676.8	39.9	83	22.4
0.03	675.7	40.8	83	22.9
0.045	674.1	40.6	83	22.7
0.06	671.9	40.4	83	22.5
0.075	670.4	38.9	83	21.6

Дані результати показують, що найбільше значення V_{OC} (678.3 мВ) має зразок з широко використовуваною концентрацією металу. Далі даний параметр зменшується по мірі збільшення концентрації від 0.015М до 0.0075М.

Зразок з концентрацією $AgNO_3$ 0.03М має найбільше значення J_{SC} (40.8 мА/см²). В інших випадках значення даного параметру, причому найменше значення (38.9 мА/см²) має зразок з найбільшою концентрацією використовуваного $AgNO_3$.

Як відомо, значення J_{SC} безпосередньо пов'язаний з коефіцієнтом відбивання. Найбільшому значенню J_{SC} відповідає найменший коефіцієнт відбивання. Тобто, вище згадуваний зразок з концентрацією $AgNO_3$ 0.03M має найменший коефіцієнт відбивання серед всіх зразків.

Коефіцієнт FF для всіх зразків однаковий і складає 0.83 (табл.2.2), тобто концентрація $AgNO_3$ у розчині на першому етапі МСХТ не впливає на значення даного параметру.

Якщо порівнювати значення ефективності даних сонячних елементів, то найкраще значення (22.9% – табл.2.2) має зразок з використовуваною концентрацією $AgNO_3$ 0.03, що порівняно більше за ефективність сонячного елементу, що випускається серійно.

В цілому, найкращі фотоелектричні характеристики має зразок з концентрацією $AgNO_3$ 0.03M, тоді як збільшення концентрації призводить до погіршення важливих для роботи характеристик. Причому зразок з концентрацією $AgNO_3$ 0.075M має гірші характеристики, ніж у серійного зразку.

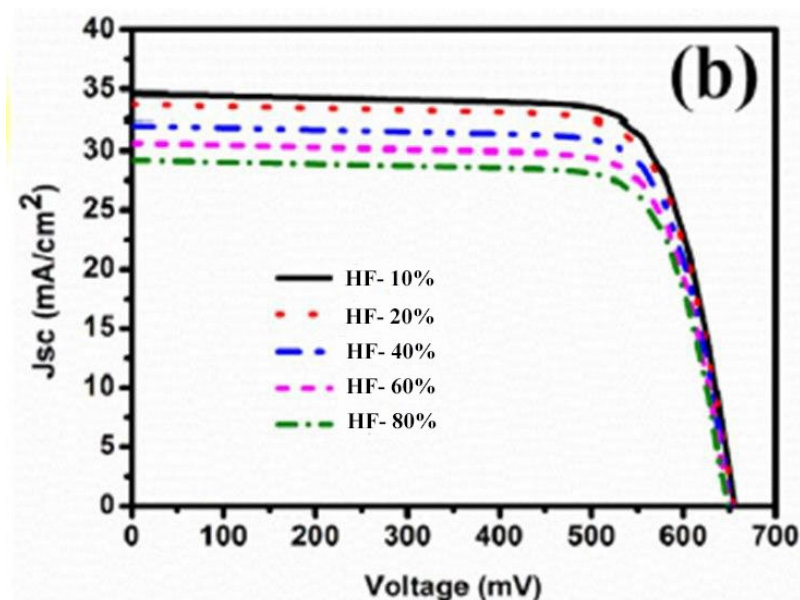


Рисунок 2.4 – Графік залежності J_{SC} (V) в залежності від використовуваної пропорції реагентів [54]

Значний вплив на фотоелектричні характеристики має відношення HF до загального об'єму плавикової кислоти та перекису водню (частка HF у розчині), що використовуються для травлення кремнію на другому етапі МСХТ.

На рис. 2.4 зображений графік залежності J_{SC} (V) в залежності від використовуваної пропорції реагентів.

З рис. 2.4 чітко видно, що збільшення вмісту HF у розчині на другому етапі МСХТ впливає на фотоелектричні характеристики. Так, збільшення частки плавикової кислоти у розчині призводить до зменшення значення J_{SC} з 35 mA/cm^2 до 29.5 mA/cm^2 при однакових значеннях напруги.

В табл. 2.5 зведені отримані фотоелектричні характеристики сонячних елементів.

З табл. 2.5 видно, що найбільше значення J_{SC} (34.6 mA/cm^2) має зразок з часткою плавикової кислоти 10% від загального об'єму розчину HF та перекису водню. Зі збільшенням частки плавикової кислоти значення даного параметру зменшуються.

Таблиця 2.5 – Параметри сонячних елементів [54]

Частка HF у розчині II етапу, %	J_{SC} , mA/cm^2	V_{OC} , мВ	FF, %	Ефективність, %
10	34.6	655.7	76.3	17.31
20	33.7	655.6	76.2	16.84
40	32.1	651.7	76.5	16
60	30.6	651.6	76.4	15.23
80	29.2	651.6	76.2	14.5

Аналогічна ситуація спостерігається і з значеннями V_{OC} та ефективності сонячних елементів. Так, найбільше значення V_{OC} (655.7 мВ) та ефективності

(17.31%) має зразок з часткою HF 10% від загального обсягу розчину. Зі збільшенням частки плавикової кислоти у розчині значення даних параметрів зменшуються.

Трохи по іншому поводять себе значення коефіцієнту FF. Найбільше значення (76.5%) має зразок, де частка плавикової кислоти у розчині другого етапу МСХТ складає 40% (табл. 2.2). Найменші значення коефіцієнту (76.2%) мають зразки, де частка плавикової кислоти складає 20% і 80%.

Тобто, для отримання оптимальних фотоелектричних характеристик необхідно використовувати 10% плавикової кислоти від загального об'єму розчину другого етапу МСХТ.

Досліджуючи вплив технологічних параметрів МСХТ, важливо також згадати вплив довжини отриманих нанониток кремнієвих наноструктур на фотоелектричні характеристики виготовлених сонячних елементів як безпосередньо кінцевий продукт досліджуваного методу .

На рис. 2.5 зображений графік залежності $J(V)$ для виготовлених сонячних елементів з різною довжиною нанониток. Фотоелектричні параметри та довжини нанониток приведені у відповідність в таблиці.

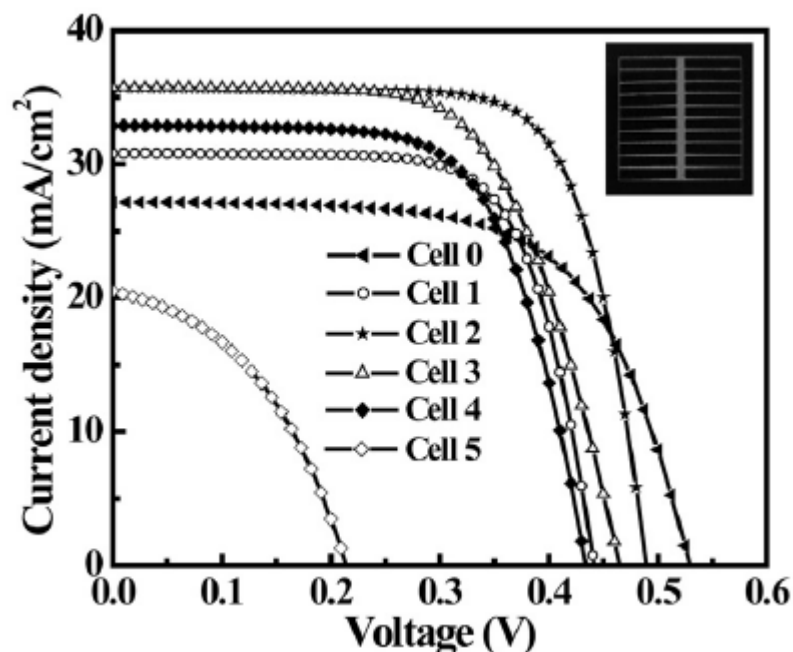


Рисунок 2.5 – Залежність $J(V)$ в залежності від отриманих довжин нанониток

З рис. 2.5 та табл. 2.6 чітко видно, що найбільші значення J_{SC} (близько 36 mA/cm^2) мають сонячні елементи з довжиною отриманих нанониток 1.45 μm та 2.27 μm . Найгірше значення має зразок з довжиною нанониток 1.53 μm . Варто відзначити, що довжина нанониток також безпосередньо впливає на максимальне значення напруги V_{OC} . Найбільше значення має зразок, на поверхні якого не утворювались кремнієві наноструктури – 529 мВ.

Якщо безпосередньо говорити про зразки з утвореними структурами, то найбільше значення (490 мВ) має зразок з довжиною нанониток 1.45 μm .

Значення коефіцієнту FF також залежать від довжини отриманих кремнієвих нанониток. Так, найбільше значення параметру має зразок з довжиною нанониток 1.45 μm і складає 71.8 %. Значення даного коефіцієнту для інших зразків не перевищують 70% і знаходяться в діапазоні 60-70%.

Таблиця 2.6 – Фотоелектричні параметри в залежності від довжини отриманих нанониток [49]

Позначення зразків	Довжина SiNWs, μm	J_{SC} , mA/cm^2	V_{OC} , мВ	FF, %	Ефективність, %
Cell 0	0	27	529	63.2	9.17
Cell 1	0.49	30.8	441	69.1	9.58
Cell 2	1.45	35.7	490	71.8	12.7
Cell 3	2.27	35.9	465	63	10.7
Cell 4	3.54	32.9	434	65.1	9.42
Cell 5	1.53	20.4	214	41.4	1.86

Ефективність, мабуть, чи не найважливіший параметр сонячного елементу. У цьому випадку найбільше значення ефективності має зразок з довжиною отриманих нанониток 1.45 μm і складає 12.7%, 10.7% має зразок з

довжиною нанониток 2.27 мкм. Для інших зразків значення ефективності не перевищує 10%.

Отже, довжина нанониток безпосередньо впливає на фотоелектричні параметри сонячних елементів. Так, отримання нанониток довжиною більше 3 мкм буде негативно впливати на робочі характеристики сонячних елементів. Оптимальна довжина нанониток кремнієвих наноструктур лежить в діапазоні від 1 до 3 мкм.

Необхідно також відмітити важливу деталь. Одностадійний МСХТ використовувався у [48] та [50], тоді як двохстадійний МСХТ використовується набагато частіше [36,47, 49, 51, 52, 53, 54, 55], що легко пояснюється можливістю створення наноструктур заданих параметрів та більшим контролем реакції. Але, в цілому, що одним, що іншим підтипом методу можна отримувати кремнієві наноструктури з непоганими робочими характеристиками.

3.СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНІЄВИХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ ОСВІТЛЕНOSTІ

3.1. Технологія синтезу сенсорів освітленості на основі кремнієвих наноструктур

У роботі для синтезу сенсорів освітленості на основі кремнієвих наноструктур був використаний двостадійний метод МСХТ.

Для початку пластинку необхідно підготувати до травлення, тому вона проходить трьохстадійний процес очищення. На першому етапі видаляються механічні та органічні забруднення за допомогою розчину $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}=1:1:3$ при температурі 80°C впродовж 10 хв. На другому етапі видаляються іони металів за допомогою розчину $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}=1:1:3$ при температурі 80°C впродовж 10 хв. На третьому етапі пластинку занурюють у розчин плавикової кислоти $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}=100:0.5$ і тримають там впродовж 30 с для видалення оксиду кремнію з поверхні. Додамо, що після кожної операції пластинка має промиватися в трьохкаскадній ванні з деіонізованою водою ($60^\circ\text{C}/40^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$) впродовж 20 хв. В кінці просушуємо пластинку.

Далі безпосередньо проводимо МСХТ. У цьому випадку на першій стадії пластинку занурювали у розчин, що складається з 68 мг (в двох зразках 34 мг) AgNO_3 , 4,42 мл 40-% розчину HF, та 10 мл H_2O , і тримали від 10с до 60с. Оскільки маємо отримати 20 мл, доводимо розчин до кінцевого об'єму за допомогою H_2O .

Під час цієї стадії велика кількість Ag-наночастинок з різними розмірами наносяться на поверхню пластинки монокристалічного кремнію.

На другій стадії зразок з адсорбованими частинками Ag травили у розчині, що складається з 11мл 40-% HF, 30 мл H_2O та 0,78 мл (у двох зразках 0,4 мг) H_2O_2 . Оскільки маємо отримати 50 мл, доводили розчин до кінцевого об'єму за допомогою H_2O .

Таким чином утворили структуровану поверхню. Для видалення залишків срібла витравлені Si-пластинки занурювали у розчин $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}=1:1:4$ і тримали їх протягом 10 хв. Важливо відмітити, що кислоту потрібно наливати у воду, а не навпаки.

Пластинку також слід промивати в деіонізованій воді при кімнатній температурі після кожного кроку МСХТ.

Було створено дві технологічні карти проведення методу МСХТ. Перша технологічна карта (табл 3.1) була створена після першого дослідження методу і включає в себе тривалості етапів, варіанти обробки. Також на цьому етапі були вибрані окремі зразки, у яких залишки срібла не видалялись. Варто додати, що тут у якості підкладок використовувались підкладки КДБ-1 (100) р-типу.

Таблиця 3.1 – Технологічна карта отриманих кремнієвих пластинок з наноструктурами

Зразок	Тривалість першого етапу МСХТ, с	Тривалість другого етапу МСХТ, хв	Варіант обробки (одностороння– одн; двостороння – дв.)	Видалення срібла (+ срібло залишили; - срібло видалили)
1-1	20	30	дв.	+
1-2	20	30	дв.	-
1-3	20	30	одн.	-
2-1	60	30	дв.	+
2-2	60	30	дв.	-
2-3	60	30	одн.	-

Після повторного дослідження була створена ще одна технологічна карта (табл. 3.2). Кожному зразку був присуджений окремий номер, а в таблицю було додано такі параметри як вміст AgNO_3 на першому етапі МСХТ

та вміст H_2O_2 на другому етапі МСХТ. Також використовувались різні варіанти підкладок. Зразки, у яких вдалося створити кремнієву наноструктуру, були занесені у табл.3.2.

Таблиця 3.2 – Технологічна карта отриманих кремнієвих пластинок з наноструктурами

№	Тип підкладки	t_1 , с	t_2 , хв	AgNO_3 , мг	H_2O_2 , мл
1	КЕФ-3	20	30	68	0.8
2	КДБ-1	25	30	68	0.8
3	КДБ-10	20	30	68	0.8
4	КЕФ-3	20	90	68	0.8
5	КДБ-1	25	90	68	0.8
6	КДБ-10	20	90	68	0.8
7	КДБ-10	10	45	68	0.8
9	КДБ-1	20	150	68	0.8
12	КДБ-1	10	30	68	0.8
14	КДБ-1	40	30	68	0.8
16	КДБ-1	60	30	68	0.8
18	КДБ-1	20	30	68	0.4
19	КДБ-1	20	90	68	0.4
20	КДБ-1	20	150	68	0.4
24	КДБ-1	20	90	34	0.8
25	КДБ-1	60	90	34	0.8

Далі на основі отриманих зразків були виготовлені діодні сенсори освітленості. Технологія синтезу сенсорів складається з п'яти етапів.

На першому етапі за допомогою установки СДОМ 3М здійснювали дифузію фосфору з рідкого джерела. Температурні режими загрузки та вигрузки – 750 °С. Режим загонки – 790 °С при тривалості 6 хв та розходу газів: кисень 5 л/год, азот 200л/год та азот через спеціальний дифузант 20 л/год впродовж 20 хв. Зразки розміщувались на пластинці кремнію для запобігання дифузії з обох боків.

На другому етапі наносився тильний контакт за допомогою установки Катод 1М методом магнетронного розпилення алюмінієвої мішені при вибраному режимі осадження: напруга на мішені 400 кВ, $I = 4$ А, тиск аргону 3×10^{-7} мм. рт. ст. протягом 40 хв. В результаті отримали шар Al товщиною 1,5 мкм. Після нанесення відбувався відпал тильного контакту в печі СДОМ при 650°C, заповненій азотом з витратою 200 л/год.

На третій стадії відбувалось осадження двохшарової металевої структури Ti/Ni через маски, виготовлені з фольги, для формування фронтального контакту. Для цього використовувалась установка УВН-74Р-3 (метод електронно-променевого осадження). Шар Ti осаджувався при тиску в камері 10^{-5} мм. рт. ст., прискорюючій напрузі 13 кВ та $I = 120$ мА протягом 3 хв. Шар Ni осаджувався при тиску в камері 10^{-5} мм. рт. ст., прискорюючій напрузі 13 кВ та $I = 200$ мА протягом 20 хв. Для обох шарів температура осадження становила 150°C. Отримано товщину фронтального контакту 0,3 – 0,5 мкм.

На четвертій стадії на фронтальну поверхню зразка наносилась просвітлююча плівка ІТО методом реактивно-магнетронного розпилення мішені складу In:Sn (92,5:7,5) при $I = 750$ мА, $U = 55$ В, $T = 120^\circ\text{C}$, тиску 10^{-3} мм. рт. ст. в атмосфері $\text{Ar}:\text{O}_2 = 70:30$. Отримали плівки ІТО товщиною близько 80 нм.

Остання стадія – розділення пластинки на окремі зразки, які нарізалися за допомогою скрайбера Алмаз 1М на шматочки розміром $0,5 \times 0,5$ см.

Отримана структура діодного сенсора освітленості зображена на рис.3.1.

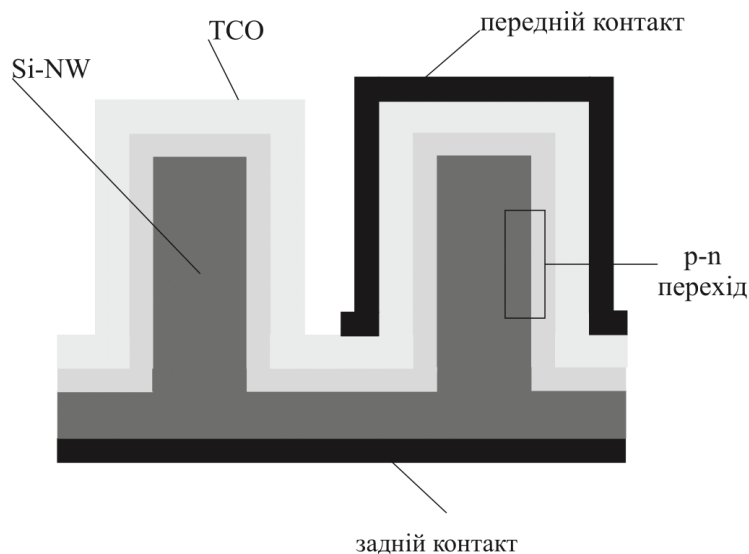


Рисунок 3.1 – Структура сенсору освітленості на основі нанониток

3.2. Поверхнева морфологія кремнієвих наноструктур, одержаних методом МСХТ

Структурні дослідження поверхневої морфології отриманих діодних сенсорів освітленості здійснювались за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) РЕМ-106U у режимі вторинних електронів.

Тому структурні особливості структурованого кремнію в залежності від технологічних режимів МСХТ вивчались за допомогою СЕМ знімків (рис.3.2).

Для дослідження поверхневої морфології було обрано зразки з однаковим часом другого етапу МСХТ та різним часом першого етапу МСХТ (зразки №12 та №14). Також був досліджений зразок з максимальною тривалістю другого етапу МСХТ (зразок №5).

Як видно з наведених СЕМ знімків, структурований кремній має мережоподібний вигляд, де темні області являють собою прогалини (пори), а світлі – кремній (стінки пор, нанонитки).

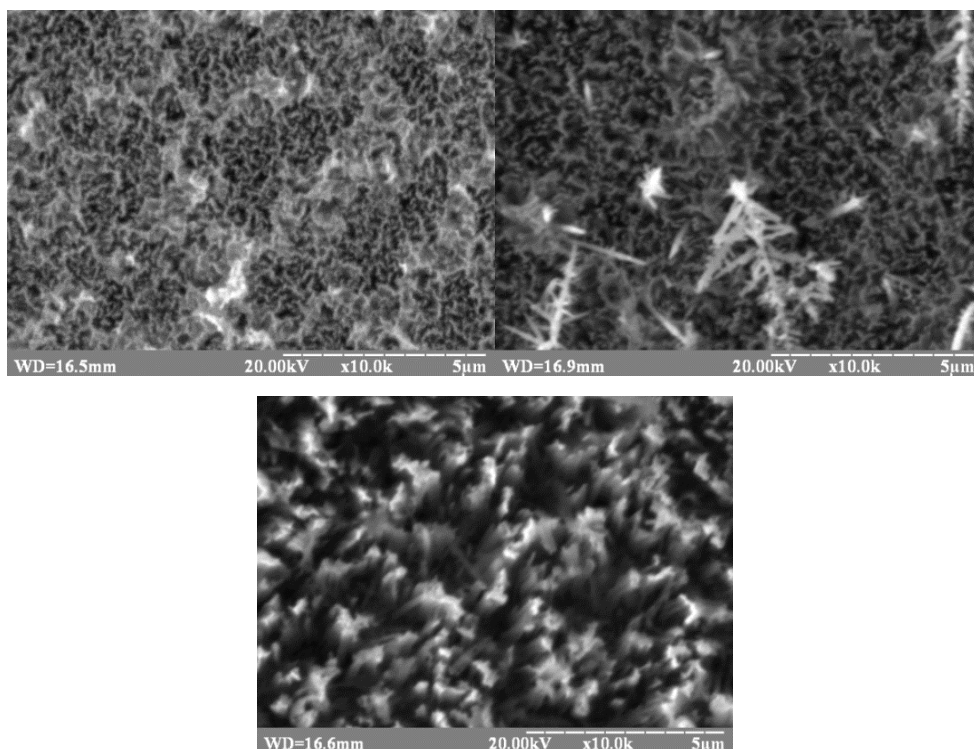


Рисунок 3.2 – СЕМ знімки поверхні для зразків: №12 (t_1 – 10 с, t_2 – 30 хв) (а), №14 (t_1 – 40 с, t_2 – 30 хв) (б), №5 (t_1 – 20 с, t_2 – 90 хв) (в)

Так, отримані СЕМ-знімки дали змогу виміряти розміри витравлених ділянок. Для зразку №12 величина пор складає від 100 до 300 нм, для зразку №14 – від 200 до 600 нм. Для зразку №5, що має найбільший час травлення на другому етапі МСХТ, величина пор складає від 800 до 1200 нм, причому на рис.3.1, в є пори з величиною 1500-1800 нм, що є максимальним показником для трьох досліджуваних зразків з різними параметрами часу травлення МСХТ.

Спочатку порівнюємо зразки з різним часом осадження $AgNO_3$ (рис.3.2). Видно, що при зростанні часу осадження частинок з 10 до 40 с утворюється більш розвинена кремнієва поверхня. Так, величина витравлених областей для зразку №14 у 2-3 рази більша, ніж для зразку №12. Також при тривалості осадження 40с на поверхні кремнію спостерігаються голкоподібні утворення, які згідно результатів у роботі [70] являють собою срібні дендрити.

Якщо порівнювати морфологію по часу травлення t_2 , то спостерігається значне збільшення розміру витравлених областей з 200-400 до 800-1200 нм при

зростанні часу травлення з 30 до 90 хв (рис.3.1). Крім того, в режимі травлення кремнію тривалістю 90 хв спостерігається структурування кремнієвих стінок на окремі нанонитки (рис.3.2, в).

3.3. Електричні характеристики сенсора освітленості на основі кремнієвих нанониток

Для дослідження електричних характеристик отриманих діодних сенсорів використовувалось наступне обладнання: джерело живлення Power Supply НМ8143, цифровий вольтметр-амперметр В7-21А.

Електричні властивості сенсорів освітленості на основі структурованого кремнію в залежності від технологічних режимів МСХТ вивчались на основі ВАХ, наведених на рис.3.3, та розрахованих за формулою (3.1) коефіцієнтів випрямлення (табл. 3.3):

$$K_{вин} = \frac{I_{np}}{I_{зв}}, \quad (3.1)$$

де I_{np} – прямий струм через р-п-перехід, $I_{зв}$ – зворотній струм через р-п-перехід. Коефіцієнт випрямлення діодних сенсорів освітленості розраховувався при напрузі 0,5 В.

Дослідження були структуровані таким чином, що порівнюються зразки з різним часом першого та другого етапів МСХТ. Причому на другому етапі чотири зразки поділені на дві пари (відрізняються об'ємом використовуваного перекису водню). Члени цих пар порівнюються між собою, потім порівнюються пари.

Як видно з рис.3.3,а, максимальні зворотні струми спостерігаються при тривалості першого етапу МСХТ 10 с, мінімальні – при 25 с. Однак для останнього режиму травлення пряма гілка ВАХ є дещо затягнутою порівняно з

режимом травлення в 40 с. Тому більший коефіцієнт випрямлення (56) спостерігається саме для часу осадження 40 с (зразок № 14).

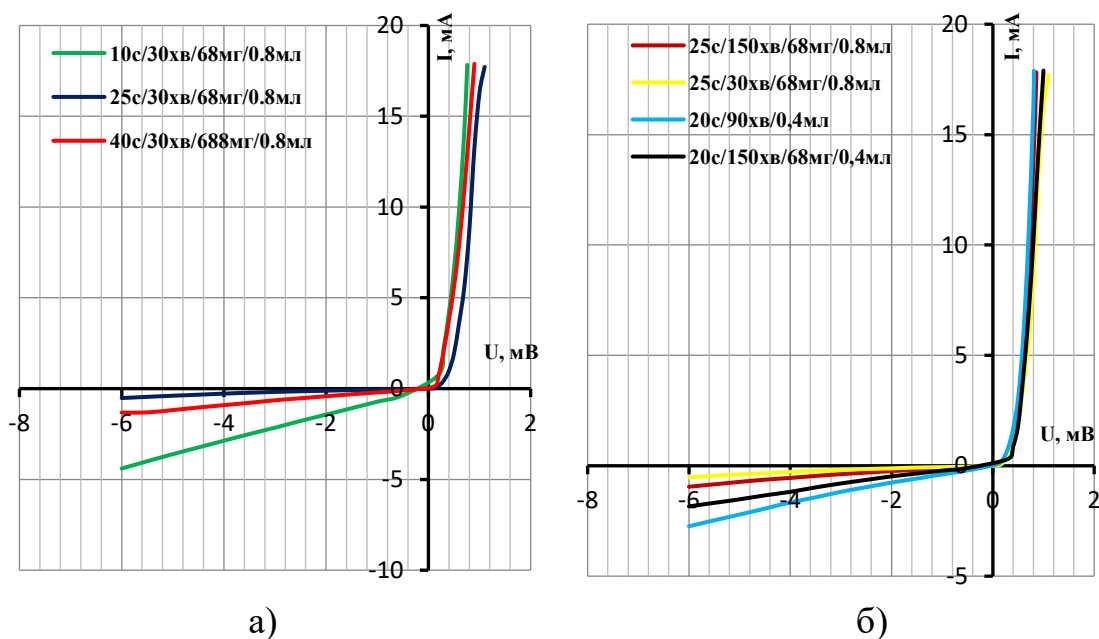


Рисунок 3.3 – ВАХ сенсорів з різним t_1 (зразки №2, №12, №14) (а) та різним t_2 (зразки №2, №9, №19, №20) (б)

Таблиця 3.3 – Результати розрахунків

N _{зразку}	2	9	12	14	19	20
t_1 , с	25	25	10	40	20	20
t_2 , хв	30	150	30	30	90	150
AgNO ₃ , мг	68	68	68	68	68	68
H ₂ O ₂ , мл	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4	0.4
$K_{\text{Вип}}$	51	48	18	56	15	19
$K_{\text{ФЧД}}$, мА/лмВ	1,53	0,73	1,07	0,97	1,02	0,66
$K_{\text{ФЧГ}}$, мА/Вт	304	214	242	276	202	160

Згідно даних табл. 3.3 видно, що час осадження наночастинок металу безпосередньо впливає на величину коефіцієнта випрямлення, який поступово зростає з 18 до 56 зі збільшенням часу осадження з 10 до 40 с.

Як видно на рис. 3.3, б, час травлення здійснює менший вплив на електричні характеристики сенсорів, аніж час осадження наночастинок срібла. Дійсно, при зростанні часу травлення з 30 до 150 хв коефіцієнт випрямлення зменшився лише з 51 до 48. Значно більший вплив здійснює вміст перекису водню у другому розчині. Так, при зменшенні вмісту H_2O_2 вдвічі (з 0,8 до 0,4 мл), коефіцієнт випрямлення зменшувався в середньому втричі (з 51-48 до 15-19).

3.4 Фоточутливі характеристики сенсора освітленості на основі кремнієвих нанониток в діодному режимі

Фотодіодний режим – режим із зовнішнім джерелом живлення. До діодного сенсора прикладається зворотня напруга джерела живлення, яка забезпечує зворотнє зміщення р-п переходу, відповідно до чого робочою характеристикою є зворотня гілка вольт-амперної характеристики сенсору. При дії освітлення в напівпровіднику генеруються фотоносії, що вносять свій вклад в зворотній струм р-п переходу в залежності від рівня освітленості.

На основі ЛАХ був розрахований коефіцієнт фоточутливості сенсора в фотодіодному режимі за формулою:

$$K_{\phi Д} = \frac{I_{\phi 2} - I_{\phi 1}}{(E_2 - E_1) \times U \times S} \quad (3.2)$$

де $I_{\phi 2}, I_{\phi 1}$ – різниця фотострумів; E_2, E_1 – різниця освітленості; U – робоча напруга; S – площа сенсору.

Схема вимірювання діодного сенсору освітленості у фотодіодному режимі зображена на рис.3.4. Для дослідження фоточутливих характеристик сенсорів освітленості у фотодіодному режимі використовувались джерело

живлення Power Supply HM8143, цифровий вольтметр-амперметр В7-21А, імітатор сонячного випромінювання спектру АМ-1,5 (дві лампи BRILUX В-7 типу КГ 220-500, рознесені на відстань 150 ± 10 мм), цифровий люксметр LX1010BS.

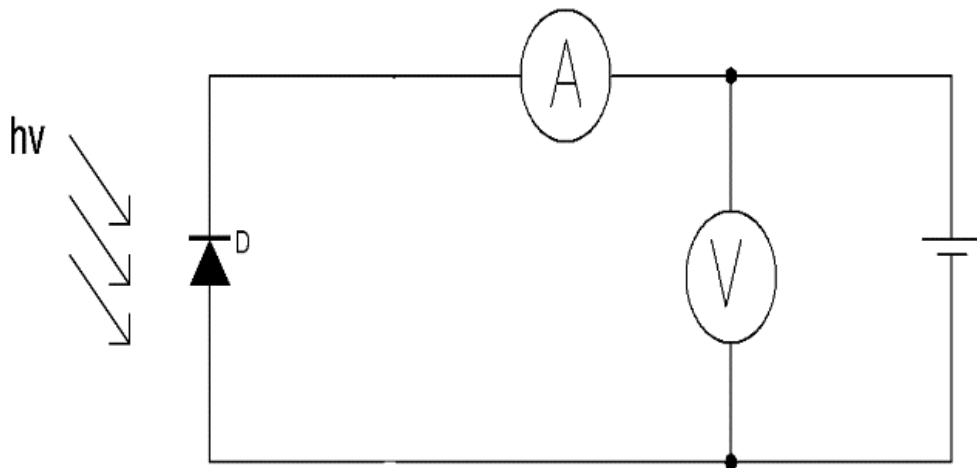


Рисунок 3.4 – Схема вимірювання сенсору освітленості у фотодіодному режимі:

D – сенсор; R – магазин опорів; A – амперметр; V – вольтметр; $h\nu$ – джерело видимого світла

На рис.3.5 зображені світлові ВАХ для зразків №20 та №2, де зображені зворотні гілка – гілка темної ВАХ, а також три зворотні гілки, виміряні при різних значеннях освітленості: min – 7310 лк, mid – 15140 лк, max – 27200 лк. Варто відзначити, що зразок №20 має найгіршу фоточутливість як у фотодіодному, так і у фотогенераторному режимах, а зразок №2 – найкращу (табл. 3.3).

Так, для зразку №20 значення світлого струму збільшуються у 2 рази із збільшенням рівня освітленості. Також варто відзначити, що отримані криві світлових ВАХ мають досить крутий нахил до горизонтальної осі координат.

Для зразку №2 значення світлого струму також збільшуються у 2 рази із збільшенням рівня освітленості, однак отримані криві пологі.

Фоточутливі властивості сенсорів освітленості в діодному режимі на основі структурованого кремнію в залежності від технологічних режимів

МСХТ вивчались на основі ЛАХ, наведених на рис.3.6, та розрахованих коефіцієнтів фоточутливості (табл. 3.3).

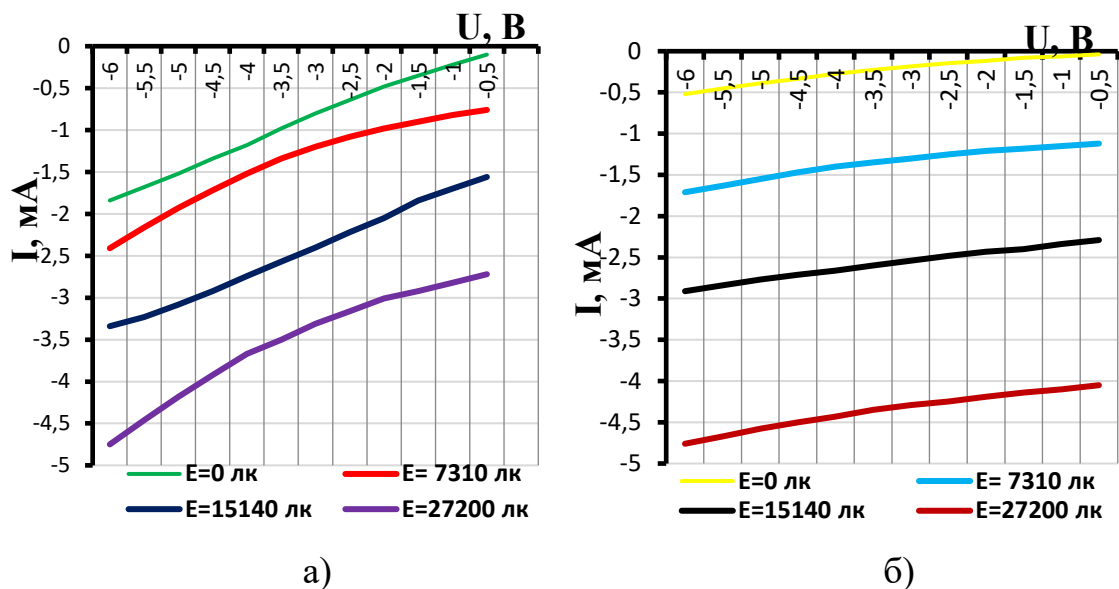


Рисунок 3.5 – Світлові ВАХ для зразку №20 (а) та №2 (б)

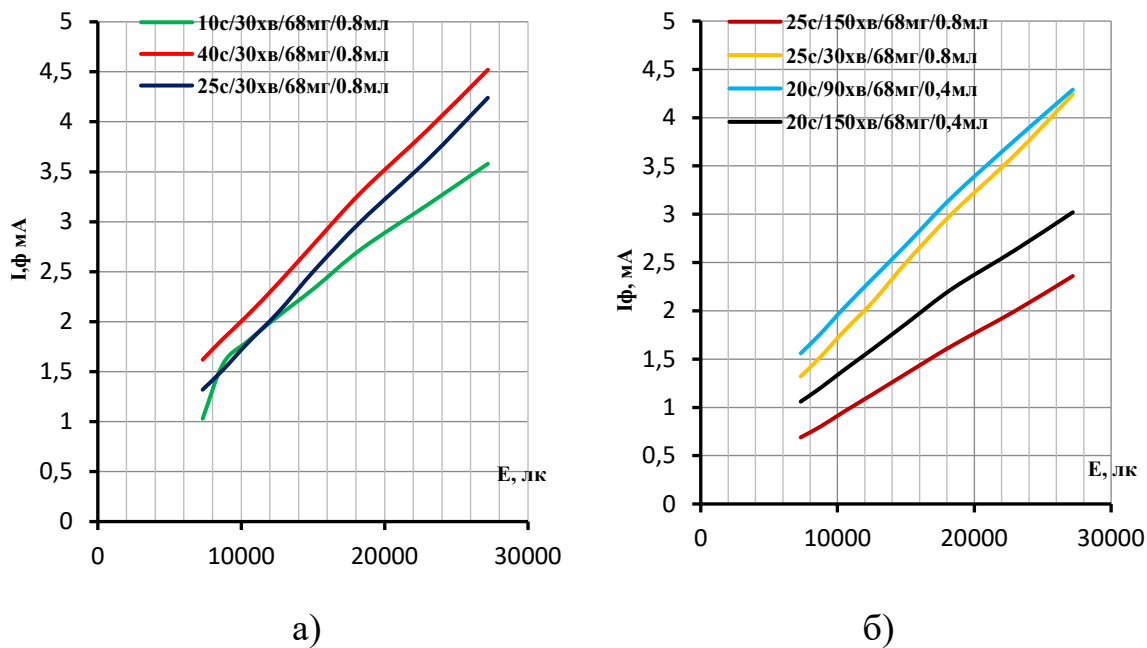


Рисунок 3.6 – ЛАХ сенсорів з різним t_1 (зразки №2, №12, №14) (а) та різним t_2 (зразки №2, №9, №19, №20) (б)

З рис.3.6, а чітко видно, що значення фотоструму при однакових значення освітленості є більшими для зразків, в яких час осадження наночастинок срібла становить 25 та 40 с. Це пояснюється, згідно наведених структурних досліджень (рис.3.1), більш розвиненою чутливою поверхнею кремнію, отриманого в цих режимах. Максимальний коефіцієнт фоточутливості в діодному режимі сенсора спостерігається для часу t_1 25с і становить 1,53 мА/лмВ (табл.3.3).

Вплив часу травлення також здійснює значний вплив на фоточутливість сенсорів. Аналізуючи графіки з рис.3.6, б, видно, що кращі люкс-амперні характеристики (більші фотоструми) мають зразки з меншим часом травлення t_2 (30 та 90 хв). Так, незалежно від вмісту перекису водню в другому розчині, зростання часу травлення до 150 хв призводить до однозначного погіршення фоточутливості сенсорів (в 2 рази при вмісті H_2O_2 на рівні 0,8 мл).

Встановлені закономірності пояснюються значним впливом тривалості другого етапу на поверхневу морфологію, показану на рис.3.2. Однак надмірне витравлення кремнієвого матеріалу, що має місце при 150 хв, значно погіршує фоточутливі характеристики сенсорів. При цьому варто зауважити, що концентрація перекису водню не здійснює різкого впливу на фоточутливість. Наприклад, при часі травлення 150 хв коефіцієнт фоточутливості зменшується з 0,73 до 0,66 мА/лмВ при зменшенні вмісту перекису водню в 2 рази.

3.5 Фоточутливі характеристики сенсора освітленості на основі кремнієвих нанониток в фотогенераторному режимі

У фотогенераторному режимі діодний сенсор працює без джерела живлення і по суті є сонячним елементом, оскільки здатний перетворювати енергію світла безпосередньо в електричну енергію. Фотоносії заряджають р-область сенсору позитивно щодо n-області. Внаслідок цього виникає різниця

потенціалів, яку називають фото-ЕРС, а її залежність від параметрів світлового потоку є робочою характеристикою цього режиму.

На основі фотоелектричних вимірювань було розраховано коефіцієнт фоточутливості сенсора в фотогенераторному режимі:

$$K_{\Phi\Gamma} = \frac{j_{\kappa 2} - j_{\kappa 1}}{p_2 - p_1} \quad (3.3)$$

де $j_{\kappa 2}, j_{\kappa 1}$ – різниця густини струму короткого замикання; p_1, p_2 – різниця густини потужності сонячного випромінювання.

Схема вимірювання діодного сенсору освітленості у фотодіодному режимі зображена на рис.3.7. Для дослідження фоточутливих характеристик сенсорів освітленості у фотогенераторному режимі використовувались цифровий вольтметр-амперметр В7-21А, імітатор сонячного випромінювання спектру АМ-1,5 (дві лампи BRILUX В-7 типу КГ 220-500, рознесені на відстань 150 ± 10 мм), вимірювач потужності сонячного випромінювання Ezodo-45.

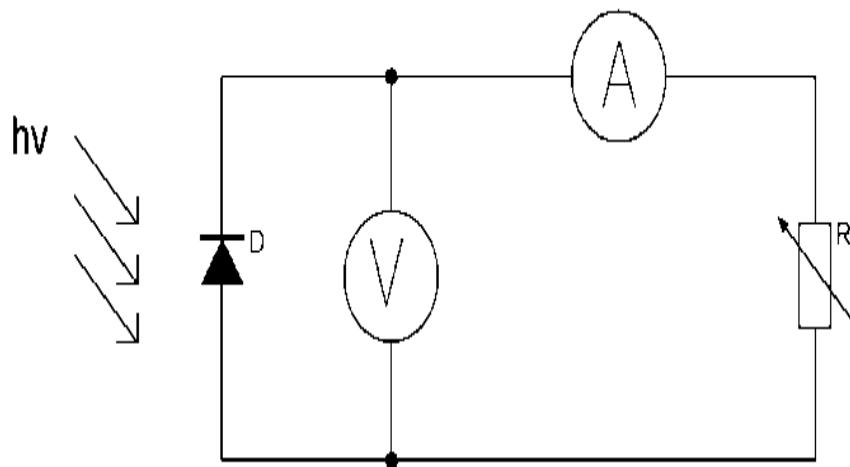


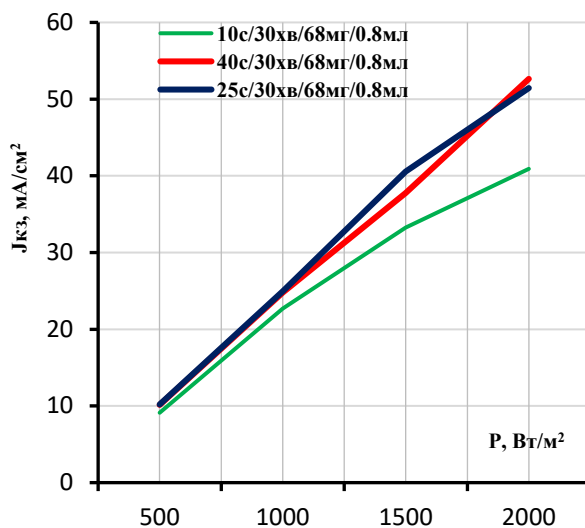
Рисунок 3.7 – Схема вимірювання сенсору освітленості у фотогенераторному режимі: D – сенсор; R – магазин опорів; A – амперметр; V – вольтметр; $h\nu$ – джерело видимого світла

Фоточутливі властивості сенсорів освітленості в фотогенераторному режимі на основі структурованого кремнію в залежності від технологічних

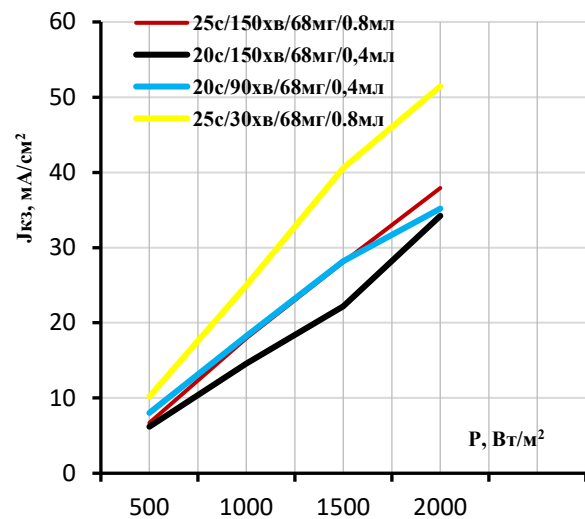
режимів МСХТ вивчались на основі фотоелектричних характеристик, наведених на рис.3.8, та розрахованих коефіцієнтів фоточутливості (табл. 3.3).

З рис.3.8, а видно, що найгірші значення густини струму короткого замикання має зразок з найменшим часом осадження наночастинок срібла. Максимальний коефіцієнт фоточутливості в генераторному режимі має сенсор з тривалістю першого етапу МСХТ 25 с (304 мА/Вт).

Аналізуючи вплив часу травлення t_2 на залежність густини струму короткого замикання від потужності освітлення, можна зробити висновок, що найкращі характеристики має зразок з меншим часом травлення (при зменшенні часу травлення з 150 до 30 хв коефіцієнт фоточутливості збільшується з 214 до 304 мА/Вт (при вмісті H_2O_2 на рівні 0,8 мл).



а)



б)

Рисунок 3.8 – Графік залежності $J_{кз}(P)$ для сенсорів з різним t_1 (зразки №2, №12, №14) (а) та різним t_2 (зразки №2, №9, №19, №20) (б)

В той же ж час зменшення вмісту перекису водню в 2 рази однозначно погіршує фоточутливість сенсорів, особливо за часу травлення 150 хв – до 160 мА/Вт.

На рис. 3.9 зображені графіки залежності напруги розімкнутого кола від потужності освітлення для зразків з різним часом травлення на першому та другому етапі МСХТ.

Варто відмітити, що дані криві принципово відрізняються від кривих, зображених на рис.3.8, оскільки досягають насичення, тому крива утворює так звану «поличку» – область графіку, де значення U_{pk} майже не відрізняються при зміні потужності освітлення.

Так, на рис. 3.9, а видно, що зі збільшення часу першого етапу МСХТ значення U_{pk} при однакових показниках потужності освітлення збільшуються. Так, при $P=100 \text{ Вт/м}^2$ значення напруги розімкнутого кола майже у 2 рази більші у зразків з часом травлення на першому етапі МСХТ 25 та 40 с відповідно. Тобто, для отримання кращих значень U_{pk} необхідно збільшувати час першого етапу МСХТ.

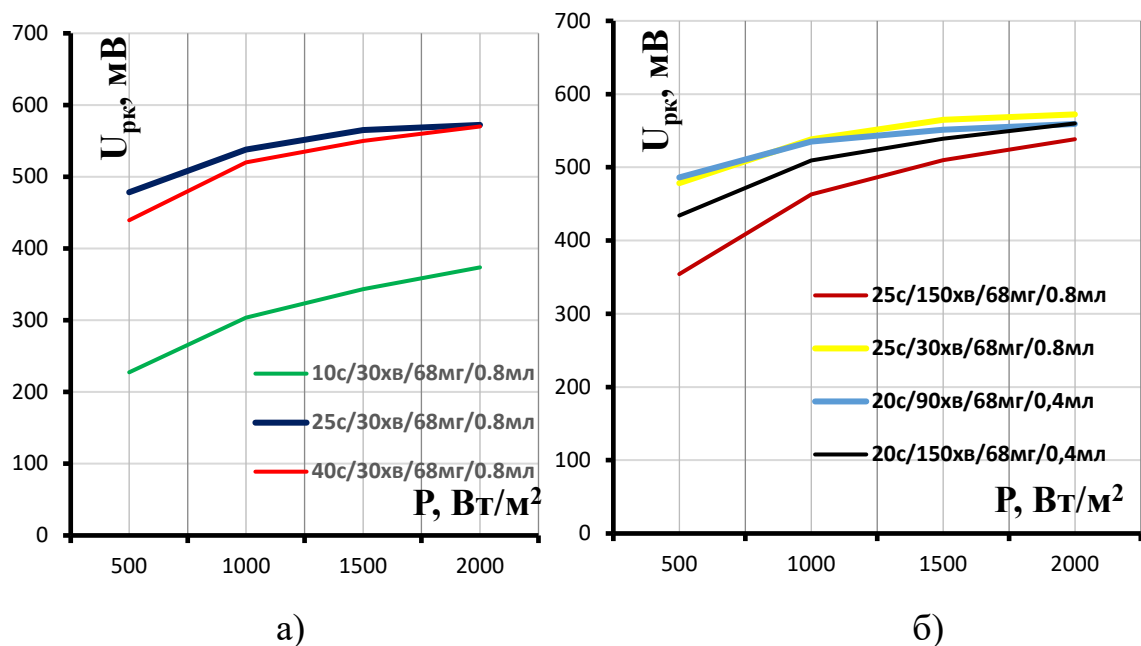


Рисунок 3.9 – Графік залежності $U_{pk}(P)$ для сенсорів з різним t_1 (зразки №2, №12, №14) (а) та різним t_2 (зразки №2, №9, №19, №20) (б)

З рис. 3.9, б видно, що тривалість другого етапу МСХТ безпосередньо впливає на отримані значення напруги розімкнутого кола при однакових значеннях освітленості. Так, зразки з тривалістю другого етапу МСХТ 150 хв

при однакових значеннях освітленості мають на 20% гірші значення U_{xx} , ніж зразки з тривалістю 30 хв та 90 хв. Найкращі характеристики має зразок з тривалістю другого етапу МСХТ 30 хв.

Порівнюючи отримані значення характеристик $J_{k3}(P)$ та $U_{pk}(P)$, зображені на рис.3.8 і рис.3.9 відповідно, можна зробити висновок, що найкращі характеристики в обох випадках має однаковий зразок – зразок №2 з тривалістю першого етапу 25 с, тривалістю другого етапу 30 хв та стандартним вмістом $AgNO_3$ та H_2O_2 на відповідних етапах МСХТ.

ВИСНОВКИ

Під час виконання дипломної роботи було здійснено літературний огляд теоретичних засад та технологічних операцій методу МСХТ, впливу технологічних параметрів методу МСХТ на морфологію кремнієвих наноструктур, впливу технологічних параметрів методу МСХТ на чутливість напівпровідникових сенсорів та фотоелектричні характеристики сонячних елементів.

В експериментальній частині було розроблено технологію синтезу діодних сенсорів освітленості на основі кремнієвих наноструктур, а також встановлено оптимальні технологічні режими часу травлення кремнієвих підкладок для отримання максимальних фотоелектричних характеристик та фоточутливості отриманих сенсорів.

Оптимальними технологічними умовами метало-стимульованого хімічного травлення кремнію для застосування його в сенсорах освітленості є такі умови: час осадження частинок срібла 25 с, час травлення 30 хв, вміст перекису водню в другому розчині 0,8 мл. Даний режим синтезу структурування кремнієвих підкладок забезпечує максимальні коефіцієнти фоточутливості як в фотодіодному (1,53 мА/лмВ), так і в фотогенераторному (304 мА/Вт) режимах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Li M. Metal-assisted chemical etching for designable monocrystalline silicon nanostructure/ M.Li, Y.Li, W.Liu, L.Yue, R.Li, Y.Luo, M.Trevor, B.Jiang, F.Bai, P.Fu, Y.Zhao, C.Shen, J.M.Mbengue // *Mat. Res. Bull.* – 2016. – Vol.76. – P.436-449.
2. Tong J. Effects of the ambient medium and structure parameter on the optical properties of tapered silicon nanowire/ J.Tong, M.Zhang, S.Zhang, Y.Lei, M.Li, M.Qin, Y.Li// *Opt. Commun.* – 2020. – Vol.454. – P.124-135.
3. Hourdakis E. Three-dimensional vertical Si nanowire MOS capacitor model structure for the study of electrical versus geometrical Si nanowire characteristics/ E.Hourdakis, A.Casanova, G.Larrieu, A.G.Nassiopoulou // *Sol.-St. Elec.* – 2018. – Vol.143. – P.77-82.
4. Ahmed N. Development of silicon nanowires with optimized characteristics and fabrication of radial junction solar cells with < 100 nm amorphous silicon absorber layer/ N.Ahmed, P.Ramasamy, P.B.Bhargav, A.Rayerfrancis, B. Chandra// *Mat. Science in Sem. Proc.* – 2020. – Vol.106.
5. Yoon S. Etchant wettability in bulk micromachining of Si by metal-assisted chemical etching/ S. Yoon, Y.B.Lee, D.Khang// *App. Sur. Science.* – 2016. – Vol.370. – P.117-125.
6. Amri C. Photoluminescence origin of lightly doped silicon nanowires treated with acid vapor etching/ C.Amri, H.Ezzaouia, R.Quertani// *Chinese Jour. Of Physics.* – 2020. – Vol.63. – P.325-336.
7. Feng B. Nanofabrication of silicon nanowires with high aspect ratio for photo-electron sensing/ B.Feng, J.Deng, B.Lu, C.Xu, Y.Wang, J.Wan, Y.Chen// *Micr. Eng.* – 2018. – Vol.195. – P.139-144.

8. Amri C. Effect of acid vapor etching on morphological and opto-electric properties of flat silicon and silicon nanowire arrays: A comparative study/ C.Amri, R.Ouertani, A.Hamri, H. Ezzaouia// Sup. and Micr. – 2016. – Vol.91. P.278-289.
9. Zeng Y. Preparation of composite micro/nano structure on the silicon surface by reactive ion etching: Enhanced anti-reflective and hydrophobic properties/ Y.Zeng, X.Fan, J.Chen, S.He, Z.Yi, X.Ye, Y.Yi// Sup. and Micr. – 2018. – Vol.117. – P.144-154.
10. Behera A.K. Synthesis, microstructure and visible luminescence properties of vertically aligned lightly doped porous silicon nanowalls/ A.K.Behera, R.N.Viswanath, C. Lakshmanan, K.K.Madapu, M.Kamruddin, T.Mathews// Mic. And Mes. Materials. – 2019. – Vol.273. – P.99-106.
11. Noor N. Effects of annealing temperature towards surface morphological and optical properties of black silicon fabricated by silver-assisted chemical etching/ N.A.M.Noor, S.K.Mohamad, S.S.Hamil, M.Mutharasu, M.Z.Pakhuruddin// Mat. Science in Sem.Proc. – 2019. – Vol.91. – P.167-173.
12. Abdul-Hameed A. Fabrication of a high sensitivity and fast response self-powered photosensor based on a core-shell silicon nanowire homojunction/ A.A.Abdul-Hameed, M.A.Mahdi, B.Ali, A.M.Selman, H.F.Al-Taay, P.Jennings, W.Lee// Sup. and Micr. – 2018. – Vol.116. – P.27-35.
13. Demami F. Silicon nanowires based resistors as gas sensors/ F.Demami, L.Ni, R.Rogel, A.C.Salaum, L.Pichon// Sensors and Act.:Chemical. – 2012. – Vol.170. – P.158-162.
14. Zhao S. Morphology control of c-Si *via* facile copper-assisted chemical etching: Managements on etch end-points/ S.Zhao, G.Yuan, Q.Wang, W.Liu, S.Zhang, Z.Liu, J.Wang, J.Li// App.Sur.Science. – 2019. – Vol.489. – P.776-785.
15. Wang P. 18.88%-efficient multi-crystalline silicon solar cells by combining

- Cu-catalyzed chemical etching and post-treatment process/ P.Wang, S.Xiao, R.Jia, H.Sun, X.Dai, G.Su, K.Tao// Sol.Energy. – 2018. – Vol.169. – P.153-158.
16. Tan Q. Nano-fabrication methods and novel applications of black silicon/ Q.Tan, F.Lu, C.Xue, W.Zhang, L.Lin, J.Xoing// Sensors and Act.:Physical. – 2019. – Vol.295. – P.560-573.
 17. Madhavi K. Effect of plasma ion etching on Si nano wires towards Superhydrophobicity/ K. Madhavi, P.Suvarna, M.Ghosh, H.Shaik, G..M.Rao// Mat. Today – 2016. – P.1907-1913.
 18. Singh P. Low reflecting hierarchically textured silicon by silver assisted chemical etching for potential solar cell application/ P.Singh, S.K.Srivastava, V. Prajapan, B.Sivaiah, C.M.C. Rauthan, P.K.Singh// Mat. Today. – 2018. – P.23258-23267.
 19. Amri C. Effect of Silver-Assisted Chemical Vapor Etching on morphological properties and silicon solar cell performance/ C.Amri, R.Ouertani,A.Hamdi, H.Ezzaouia// Mat. Science in Sem. Proc. – 2017. – Vol.63. – P.176-183.
 20. Qin Y. Modulation of Ag modification on NO₂ adsorption and sensing response characteristics of Si nanowire: A DFT study/ Y.Qin, L.Zhao, Y.Jiang// App. Sur. Science. – 2019. – Vol.467-468. – P.37-44.
 21. Jia G. Ordered silicon nanowire arrays prepared by an improved nanospheres self-assembly in combination with Ag-assisted wet chemical etching / G.Jia, J.Westphalen, J.Drexler, J.Plentz, J.Dellith, A.Dellith, G.Andra, F.Falk // Phot. And Nanostructures. – 2016. – Vol.19. – P.64 – 70.
 22. Бондарь А.В. Формирование кремниевых нанонитей методом металл-стимулированного химического травления и исследование их оптических свойств/ А.В.Бондарь, К.В.Гирель, С.А. Невзоров, К.А.Гончар, В.Ю.Тимошенко// Доклады БГУИР – 2016. – №2.

23. Noor N.A. Effects of etching time towards broadband absorption enhancement in black silicon fabricated by silver-assisted chemical etching/ N.A.Noor, S.K.Mohamad, S.S.Hamil, M.Devarajan, M.Z.Pakhuruddin// Optik. – 2019. – Vol.176. – P.586-592.
24. Han H. Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications/ H.Han, Z.Huang, W.Lee// NanoToday. – 2014. – Vol.9. – P.271-304.
25. Kim S. Bulk-micromachining of Si by metal-assisted chemical etching / S.-M. Kim, D.-Y. Khang// Small. – 2014. – Vol.10. – P.3761-3766.
26. Mirzaei A. Fabrication and gas sensing properties of vertically aligned Si nanowires/ A.Mirzaei, S.Y.Kang, S.Choi, Y.J.Kwon, M.S.Choi, J.H.Bang, S.S.Kim, H.W.Kim// App. Sur. Science. – 2018. – Vol.427. – P.215 – 226.
27. Salhi B. Wet-chemically etched silicon nanowire: Effect of etching parameters on the morphology and optical characterizations / B. Salhi, M.K. Hossain, F. Al-Sulaiman // Sol. Energy. – 2018. – Vol. 161. – P. 180–186.
28. Venkatesan R. Effects of silver catalyst concentration in metal assisted chemical etching of silicon// R. Venkatesan, M. Arivalagan, V. Venkatachalapathy, J. Pearce, J. Mayandi// Materials Letters – 2018. – Vol.221. – P.206-210.
29. Singh N. Effect of MACE parameters on length of porous silicon nanowires (PSiNWs)/ N.Singh, M.K.Sahoo// J. of Cr. Growth. – 2018. – Vol.496-497. – P.10-14.
30. Ray U. Aspect ratio dependent cold cathode emission from vertically aligned hydrophobic silicon nanowires / U.Ray, D.Banerjee, B.Das, N.S.Das, S.K.Sinha, K.K.Chattopadhyay // Mat. Res. Bull. – 2018. – Vol.97. – P.232-237.
31. Maurya M. Optimization of electroless plating of gold during MACE for

- through etching of silicon wafer/ M.R.Maurya, V.Toutam, P.Singh, S.Bathula// Mat. Science in Sem.Proc. – 2019. – Vol.100. – P.140-144.
32. J.Yang J. Controllable fabrication and mechanism study of textured ultra-thin silicon wafers via one-step Cu-assisted chemical etching/ J.Yang, H.Shen, Y.Jiang, L.Sun// Mat. Science in Sem.Proc. – 2019. – Vol.100. – P.79-86.
33. Tang Q. Formation mechanism of inverted pyramid from sub-micro to micro scale on *c*-Si surface by metal assisted chemical etching temperature/ Q.Tang, H.Shen, H.Yao, Y.Jiang, Y.Li, L.Zhang, Z.Zhang, Z.Ni, Q.Wei// App. Sur. Science. – 2018. – Vol.455. – P.283-294.
34. Qin Y. Enhanced humidity resistance of porous SiNWs via OTS functionalization for rarefied NO₂ detection/ Y.Qin,Y.Jiang, L.Zhao// Sensors and Act.:Chemical. – 2019. – Vol.283. – P.61-68.
35. Choi M. Selective H₂S-sensing performance of Si nanowires through the formation of ZnO shells with Au functionalization/ M.S.Choi, A.Mirzaei, J.H.Bang, W.Oum, Y.J.Kwon, J.-H.Kim, S.-W. Choi, S.S.Kim, H.W.Kim// Sensors and Act.:Chemical. – 2019. – Vol.289. – P.1-14.
36. Tang Q. Superiority of random inverted nanopyramid as efficient light trapping structure in ultrathin flexible *c*-Si solar cell/ Q.Tang, H.Shen, H.Yao, K.Gao, Y.Jiang, Y.Li, Y.Liu, L.Zhang, Z.Ni, Q.Wei// Ren. Energy. – 2019. – Vol.133. – P.883-892.
37. Lajvardi M. Structural and optical properties of silicon nanowires synthesized by Ag-assisted chemical etching/ M.Lajvardi, H.Eshghi, M.E.Ghazi, M.Izadifard, A.Goodarzi// Mat. Science in Sem.Proc. – 2015. – Vol.40. – P.556-563.
38. Behera A. Synthesis of silicon nanowalls exhibiting excellent antireflectivity and near super-hydrophobicity/ A.Behera, R.N.Viswanath, C. Lakshmanan, T. Mathews, M. Kamruddin// Nan.-Str. and Nan.-Obj. – 2020. – Vol.21. – P.100-107.

39. Abdulkadir A. Optimization of etching time for broadband absorption enhancement in black silicon fabricated by one-step electroless silver-assisted wet chemical etching/ A.Abdulkadir, A.Aziz, M.Z.Pakhuruddin// Optik. – 2019. – Vol.187. – P.74-80.
40. Li B. Antireflection subwavelength structures based on silicon nanowires arrays fabricated by metal-assisted chemical etching/ B.Li,G.Niu, Y.Yi, X.Zhou, L.Sun, C. Wang// Sup. and Micr. – 2017. – Vol.111. – P.57-64.
41. Cong L.T. N-type silicon nanowires prepared by silver metal-assisted chemical etching: Fabrication and optical properties/ L.T.Cong, N.T.N.Lam, N.T.Giang, P.Kien, N.D.Dung, N.N.Ha// Mat. Science in Sem. Proc. – 2019. – Vol.90. – P.198-204.
42. Chen C. Uniform trench arrays with controllable tilted profiles using metal-assisted chemical etching/ C.-Y.Chen, Y.-R.Liu, J.-C.Tseng, P.-Y.Hsu// App.Sur.Science. – 2015. – Vol.333. – P.152-156.
43. Yang J. Nanostructure-induced fast texturization of mono-crystalline silicon in low-concentration alkaline solution/ J.Yang, H.Shen, L.Sun// Mat. Sciencr in Sem.Proc. – 2019. – Vol.94. – P.1-8..
44. Canevali C. Influence of doping elements on the formation rate of silicon nanowires by silver-assisted chemical etching/ C.Canevali, M.Alia, M.Fanciulli, M.Longo, R.Ruffo, C.M.Mari// Sur. And Coat. Technology. – 2015. – Vol.280. – P.37-42.
45. Naama S. CO₂ gas sensor based on silicon nanowires modified with metal nanoparticles/ S.Naama, T.Hadjersi, A.Keffous, G.Nezzai// Mat. Science in Sem.Proc. – 2015. – Vol.38. – P.367-372.
46. Qin Y. Synergistic functionalization of aligned silicon nanowires by Ag nanoparticles&PPy wrapping for improving gas-sensing response at high humidity level/ Y.Qin, J.Zang, Z.Wen Y.Qin, J.Zang, Z.Wen// Physica E. – 2020. – Vol,118.
47. Lin Y. Construction of Schottky junction solar cell using silicon nanowires

- and multi-layered graphene/ Y.-K. Lin, Y.-T. Hong, J.-J. Shyue, C.-H. Hsueh// Sup. and Micr. – 2019. – Vol.126. – P.42-48.
48. Hadibrata W. Ultrathin Si solar cell with nanostructured light trapping by metal assisted etching/ W.Hadibrata, F.Es, S.Yerci, R.Turan// Sol.En.Mat. and Sol.Cells. – 2018. – Vol.180. – P.247-252.
 49. Ma G. Improved power conversion efficiency of silicon nanowire solar cells based on transition metal oxides/ G.Ma, R.Du, Y.Cai, C.Shen, X.Gao, Y.Zhang, F.Liu, W.Shi, W.Du, Y.Zhang// Sol.En.Mat. and Sol.Cells. – 2019. – Vol.193. – P.163-168.
 50. Hsu C.H. Nanostructured pyramidal black silicon with ultra-low reflectance and high passivation/ C..H. Hsu, S.-M.Liu, W.-Y. Wu, Y.-S. Cho, P.-H.Huang, C.-J. Huang, S.-Y. Lien, W.-Z. Zhu // Arabian Journal of Chemistry. – 2020.
 51. Ray S.Fabrication of Nanowire on micro Textured Crystalline Silicon Wafer Before and After Diffusion Process: A comparative study of solar cell performance/ S.Ray, S.Ghost, H.Ghost, S.Mitra// Mat. Today – 2017. – P.12678-12683.
 52. Huang Z.H. Large-area MACE Si nano-inverted-pyramids for PERC solar cell application/ Z.H.Huang, K.Gao, X.G.Wang, C.Xu, X.M.Song, L.X.Shi,B.Hoex, W.Z.Shen // Sol. Energy. – 2018. – Vol.188. – P.300-304.
 53. Tang Q. Cu-assisted chemical etching of bulk *c*-Si: A rapid and novel method to obtain 45 μm ultrathin flexible *c*-Si solar cells with asymmetric front and back light trapping structures/ Q.Tang, H.Shen, H.Yao, K.Gao, Y.Jiang, W.Yang, Y.Liu // Sol.Energy. – 2018. – Vol.170. – P.263-272.
 54. Tang Q. Investigation of optical and mechanical performance of inverted pyramid based ultrathin flexible *c*-Si solar cell for potential application on curved surface/ Q.Tang, H.Shen, H.Yao, K.Gao, J.Ge, Y.Liu// App.Sur.Science – 2020. – Vol.504.

55. X.Li Metal assisted chemical etching for high aspect ratio nanostructures:
A review of characteristics and applications in photovoltaics/ X.Li// Cur.
Opin. In Sol.State and Mat. – 2012. – Vol.16. – P.71-81.

+++++

OK

Вище й нижче кожної формули або рівняння потрібно залишити один порожній рядок.(с12)

Продовження таблиці 5.1

(с37)